

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-120728

(43) 公開日 平成7年(1995)5月12日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

G 0 2 F 1/1333

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数29 O L (全 38 頁)

(21) 出願番号 特願平5-338706

(22) 出願日 平成5年(1993)12月28日

(31) 優先権主張番号 特願平5-199285

(32) 優先日 平5(1993)7月15日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平5-216700

(32) 優先日 平5(1993)8月31日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 山田 信明

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(72) 発明者 長江 伸和

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(72) 発明者 大西 憲明

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 山本 秀策

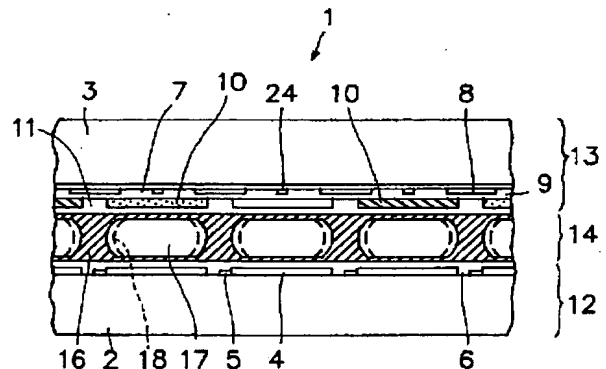
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶表示素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 視角特性及び表示品位が格段に改善された液晶表示素子を提供し、製造工程が簡略化された液晶表示素子の製造方法を提供する。

【構成】 T F T 基板 1 2 と対向基板 1 3 との間に表示媒体層 1 4 が挟まれる。表示媒体層 1 4 に於て、複数の絵素電極 4 が形成される領域以外の領域に樹脂壁 1 6 がそれぞれ形成され、各樹脂壁 1 6 の間であって、前記絵素電極 4 が形成される領域に相当する領域に液晶部 1 7 がそれぞれ形成される。樹脂壁 1 6 と液晶領域 1 7 との界面に於いて、ディスクリネーションライン 1 8 が構成される。液晶表示素子 1 に於いて、前記液晶領域 1 7 の液晶分子の配向は、放射状であり、かつ各液晶領域 1 7 に少なくとも一つの液晶ドメインが構成される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一方が透明であり、表示の単位である複数の絵素領域がそれぞれ定められる2枚の基板と、

該2枚の基板の間に形成され、高分子材料からなる支持媒体と、該支持媒体に於いて該高分子材料から形成される支持壁によって囲まれ、該複数の絵素領域にはほぼ相当するサイズをそれぞれ有する複数の液晶領域にそれぞれ充填されている液晶とを有する表示媒体層とを備え、該複数の液晶領域に充填されている液晶は、液晶分子が、該基板の表面と平行な仮想平面内で軸対称に配向し、

該複数の液晶領域に、少なくとも一つの液晶のドメインが配置されている液晶表示素子。

【請求項2】 前記複数の液晶領域に、それぞれ一つの液晶のドメインが配置されている請求項1に記載の液晶表示素子。

【請求項3】 前記複数の液晶領域に、それぞれ複数の液晶のドメインが配置され、各ドメイン内の液晶分子はそれぞれ軸対称に配向し、各ドメイン内には前記高分子材料からなる支持壁が配置されていない請求項1に記載の液晶表示素子。

【請求項4】 前記2つの基板の表面に有機材料または無機材料のいずれかからなる薄膜が配置されている請求項1に記載の液晶表示素子。

【請求項5】 前記2つの基板は、偏光板で挟まれている請求項1に記載の液晶表示素子。

【請求項6】 前記液晶の屈折率異方性 $\Delta n$ とセル厚 $d$ との積 $\Delta n \cdot d$ の値が $300\text{nm} \sim 650\text{nm}$ である請求項1に記載の液晶表示素子。

【請求項7】 前記液晶を、前記2枚の基板間に注入したときの該2枚の基板間のツイスト角が $45^\circ \sim 150^\circ$ である請求項1に記載の液晶表示素子。

【請求項8】 前記液晶は、 $20^\circ\text{C}$ での粘度 $\mu$ が $50\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以下であり、かつ、誘電率異方性 $\Delta \epsilon$ が $+3$  ( $1\text{kHz}$ )以上である請求項1に記載の液晶表示素子。

【請求項9】 前記液晶は、 $25^\circ\text{C}$ での電圧-透過率特性において透過率が始めの状態から $90\%$ になったときの電圧 $V_{10}$ が $2\text{V}$ 以下である請求項1に記載の液晶表示素子。

【請求項10】 前記液晶の屈折率異方性 $\Delta n$ とセル厚 $d$ との積が $1000\text{nm} \sim 1400\text{nm}$ であり、かつ、セル中に存在する液晶のツイスト角が $45^\circ \sim 150^\circ$ である請求項1に記載の液晶表示素子。

【請求項11】 前記液晶の屈折率異方性 $\Delta n$ とセル厚 $d$ との積が $550\text{nm} \sim 800\text{nm}$ であり、かつ、セル中に存在する液晶のツイスト角が $240^\circ \sim 300^\circ$ である請求項1に記載の液晶表示素子。

【請求項12】 前記2枚の基板の各々に、前記支持壁

が接合している請求項1に記載の液晶表示素子。

【請求項13】 前記絵素内に存在している液晶領域の配向の中心軸が少なくとも一方の基板に対してほぼ直交している請求項1に記載の液晶表示素子。

【請求項14】 電圧印加時に、ディスクリネーションが液晶領域の周囲に形成される請求項1に記載の液晶表示素子。

【請求項15】 前記液晶領域内の液晶分子が基板面に水平で軸対称に配列しており、液晶配向の中心軸が基板に対し垂直方向に配向し、かつ、前記支持壁中の高分子材料が該中心軸に対して軸対称に配向している請求項1に記載の液晶表示素子。

【請求項16】 液晶領域内の基板と液晶間に存在している高分子が中心軸を中心に軸対称なブレチルト角を有する請求項1に記載の液晶表示素子。

【請求項17】 放射状に配向したドメインの中心部に対応させてブラックマスクが基板上に設置された請求項1に記載の液晶表示素子。

【請求項18】 少なくとも一方が透明である2つの基板の間に、液晶化合物および光重合性樹脂を含む混合物を配置する第1工程と、

該2つの基板の間の混合物に、予め定める照射強度変化を有する光を照射して、該混合物に重合反応に伴う相分離を生起させ、光重合性樹脂からなる支持壁と液晶とを規則的に分布させる第2工程とを含む液晶表示素子の製造方法。

【請求項19】 前記混合物に光重合開始剤を加えたものを使用する請求項18に記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項20】 前記第2工程に於いて、前記支持壁と液晶との規則的な分布は、前記2つの基板に定められる複数の絵素の配列ピッチに対応して定められる請求項18または19に記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項21】 前記第2工程に於いて、支持壁によって挟まれた液晶の分子を、該基板の表面と平行な仮想平面内に於いて、軸対称に配向する配向処理工程を含む請求項18または19に記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項22】 液晶分子の軸対称の配向の中心部に対応した遮光片を前記2つの基板のいずれかの基板に形成する工程を含む請求項21に記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項23】 前記混合物に、波長 $300\text{nm}$ 以下の短波長領域の紫外光成分を遮断した規則的な照射強度むらを含む光を照射する請求項18または19に記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項24】 前記短波長領域の紫外光成分を遮断して露光する際に、光源からの光を紫外線カットフィルターを通して露光する方式、または、光源からの光線を波長 $300\text{nm}$ での光線透過率が空気に対して $10\%$ 以下かつ波長 $350\text{nm}$ での光線透過率が少なくとも $40\%$

以上となる無機および有機材料を透過させて光照射する方式を用いる請求項 23 に記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項 25】 前記光を照射する際に、前記混合物に電界および磁界のうちの少なくとも一方を実質的に制御しながら加える請求項 18 または 19 に記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項 26】 前記電界が、液晶表示素子の表示用電極を用いて加えられる請求項 25 に記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項 27】 少なくとも一方が透明である電極基板間に、液晶化合物、光重合性樹脂、液晶性光硬化性樹脂との混合物をセルに注入する工程と、電場及び磁場のうちの少なくとも一方を該混合物に加えながら規則的な照射強度むらをも有する光を該混合物に照射することにより、重合反応に伴う相分離を起こさせる工程とを含む液晶表示素子の製造方法。

【請求項 28】 前記光を照射する際の前記セルの温度を、使用する液晶のアイソトロピック温度以上となし、その後、徐冷する請求項 27 に記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項 29】 予め定める照射強度変化をも有する光は、フォトマスクを用いて作製される請求項 18 または 19 に記載の液晶表示素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、液晶表示素子及びその製造方法に関し、更に詳しくは、液晶領域が高分子材料に囲まれた構成の表示媒体を有する液晶表示素子及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電気光学効果を利用した表示素子として、ネマティック液晶を用いた TN（ツイステッドネマティック）型や、STN（スーパーツイステッドネマティック）型の液晶表示素子が用いられている。また、強誘電性液晶を用いた液晶表示素子も提案されている。これらの液晶表示素子は、一対のガラス基板の間にネマティック液晶またはスメクテック液晶を挟み、該一対のガラス基板を両側から 2 枚の偏光板で挟んだ構成である。

【0003】一方、前記偏光板を用いず、液晶の散乱現象を利用した液晶表示素子として、動的散乱（DS）効果、及び相転移（PC）効果のものがある。

【0004】最近、偏光板を用いず、しかも配向処理を不要とした液晶表示素子として、液晶の複屈折率を利用し、透明または白濁状態を電氣的に制御する方式のものが提案されている。この方式のものは、基本的に、液晶分子の常光屈折率と支持媒体の屈折率とを一致させ、電圧を印加して液晶の配向が揃うときには透明状態を表示し、電圧無印加時には、液晶分子の配向の乱れによる光

散乱状態を表示するものである。具体的な方法として、特表昭 61-502128 に、液晶と光または熱硬化性樹脂とを混合し、樹脂を硬化することにより液晶を析出させ、樹脂中に液晶滴を形成させる方法が開示されている。

【0005】偏光板を用いる素子で、視野角を改善した素子として、特開平 4-338923、特開平 4-212928 に於いて、上記高分子分散型液晶素子を直交偏光板中に挟む構成の素子が開示されている。この従来技術の液晶素子は、視野角特性を改善する効果は大きい

10

が、原理的に散乱による偏光の解消現象を利用しているため、液晶素子の明るさが、TN 型の液晶表示素子に比べて  $1/2$  と低く、利用価値が低い。

【0006】更に、液晶の配向状態を、高分子の壁或は突起物によって乱し、ランダムドメインを作製して、視野角を改善する方法が、特開平 5-27242 に開示されている。しかし、この方法に於いて、ドメインがランダムでかつ絵素部分にも高分子材料が進入し、かつ、液晶ドメイン間のディスクリネーションラインがランダムに多数発生し、電圧印加時に於いても消滅することがない。これらの理由により、該従来技術の液晶表示素子は、コントラストが低いという問題を有している。具体的には、電圧無印加時の光線透過率が低く、また、電圧印加時の黒レベルが低いという問題である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従来の偏光板を利用した液晶表示素子に於いて、視野角特性が悪く、広角で見る液晶表示素子には不向きであった。例として、TN 液晶表示素子に於いて、初期配向が 90 度捻れ、かつ一方

30

向に液晶分子がある角度（プレチルト角）を持って立ち上がっている構造になっており、電圧印加時に同一方向に液晶分子が立ち上がるように配向処理が行われている。そのため、中間調表示を行う際に、液晶分子が立ち上がる場合、図 51（1）～同図（3）に示すように、同一方向に液晶分子が傾斜する。このため、図 51

40

（2）に示されるように、方向 A と方向 B とから液晶分子を見た場合、見かけの屈折率が異なる。これにより、前記方向 A、B から見た場合のコントラストが大きく異なり、白黒或は色相の反転などの表示異常が発生する場合がある。

【0008】このように、前述した従来の液晶表示素子に於いて、視野角特性が悪いという問題点がある。

【0009】一対の基板間に、液晶と光硬化性の高分子材料との混合物を挟み、フォトマスクを用いて所定のパターンに光を照射し、前記混合物に於いて、液晶と高分子材料とを規則的に相分離させ、偏光板を用いる液晶表示素子を構成する方法も提案されている。この方法に於いて、図 52（1）～同図（3）に示されるように、電圧印加時に液晶分子と高分子との相互作用により、液晶分子が高分子材料からなる各方向の壁に沿って立ち上がっ

50

て行く。このため、見かけ上の屈折率が、図52(2)に示す方向Aと方向Bとでほぼ同じ状態になり、視角特性の改善に大きな効果がある。

【0010】しかし、絵素内の液晶を、視角特性改善に最も効果がある軸対称の配向を取らせるためには、絵素の中央部に高分子の壁、或は柱等が必要であり、事実上、液晶領域が減少し、電圧オフ時の光線透過率が減少するという問題点がある。更に、液晶ドメイン間のディスクリネーションラインを制御することができず、電圧印加時に於てもディスクリネーションラインを消滅させることができず表示品位が低下する。また、ディスクリネーションラインによってコントラストが低下する点に於いても、表示品位が低下する。

【0011】本発明は、上記問題点を解決しようとして成されたものであり、視角特性及び表示品位が格段に改善された液晶表示素子を提供することが本発明の第1の目的であり、製造工程が簡略化された液晶表示素子の製造方法を提供することが本発明の第2の目的である。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】本発明の液晶表示素子は、少なくとも一方が透明であり、表示の単位である複数の絵素領域がそれぞれ定められる2枚の基板と、該2枚の基板の間に形成され、高分子材料からなる支持媒体と、該支持媒体に於いて該高分子材料から形成される支持壁によって囲まれ、該複数の絵素領域にほぼ相当するサイズをそれぞれ有する複数の液晶領域にそれぞれ充填されている液晶とを有する表示媒体層とを備え、該複数の液晶領域に充填されている液晶は、液晶分子が、該基板の表面と平行な仮想平面内で軸対称に配向し、該複数の液晶領域に、少なくとも一つの液晶のドメインが配置されており、そのことによって、前記目的が達成される。

【0013】本発明に於いて、前記複数の液晶領域に、それぞれ一つの液晶のドメインが配置されている場合がある。

【0014】本発明に於いて、前記複数の液晶領域に、それぞれ複数の液晶のドメインが配置され、各ドメイン内の液晶分子はそれぞれ軸対称に配向し、各ドメイン内には前記高分子材料からなる支持壁が配置されていない場合がある。

【0015】本発明に於いて、前記2つの基板の表面に有機材料或は無機材料のいずれかからなる薄膜が配置されている場合がある。

【0016】本発明に於いて、2つの基板は、偏光板で挟まれている場合がある。

【0017】本発明に於いて、液晶の屈折率異方性 $\Delta n$ とセル厚 $d$ との積 $\Delta n \cdot d$ の値が $300 \sim 650 \text{ nm}$ である場合がある。

【0018】本発明に於いて、液晶を、前記2枚の基板間に注入したときの該2枚の基板間のツイスト角が $45$

$\sim 150^\circ$ である場合がある。

【0019】本発明に於いて、前記液晶の材料は、 $20^\circ\text{C}$ での粘度 $\mu$ が $50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であり、かつ、誘電率異方性 $\Delta \epsilon$ が $+3 (1 \text{ kHz})$ 以上である場合がある。

【0020】本発明に於いて、前記液晶は、 $25^\circ\text{C}$ での電圧-透過率特性において透過率が始めの状態から $90\%$ になったときの電圧 $V_{10}$ が $2 \text{ V}$ 以下である場合がある。

【0021】本発明に於いて、前記液晶の屈折率異方性 $\Delta n$ とセル厚 $d$ との積が $1000 \text{ nm} \sim 1400 \text{ nm}$ であり、かつ、セル中に存在する液晶の各基板側のツイスト角同士のなす角度が $45^\circ \sim 150^\circ$ である場合がある。

【0022】本発明に於いて、前記液晶の屈折率異方性 $\Delta n$ とセル厚 $d$ との積が $550 \text{ nm} \sim 800 \text{ nm}$ であり、かつ、セル中に存在する液晶の各基板側のツイスト角同士のなす角度が $240^\circ \sim 300^\circ$ である場合がある。

【0023】本発明に於いて、前記2枚の基板の各々に、前記支持壁が接着している。

【0024】本発明に於いて、前記絵素内に存在している液晶領域の配向の中心軸が少なくとも一方の基板に対してほぼ直交している場合がある。

【0025】本発明に於いて、電圧印加時に、ディスクリネーションが液晶領域の周囲に形成される場合がある。

【0026】本発明に於いて、前記液晶領域内の液晶分子が基板面に水平で軸対称に配列しており、液晶配向の中心軸が基板に対し垂直方向に配向し、かつ、前記支持壁中の高分子材料が該中心軸に対して軸対称に配向している場合がある。

【0027】本発明に於いて、液晶領域内の基板と液晶間に存在している高分子が中心軸を中心に軸対称なプレチルト角を有する場合がある。

【0028】本発明に於いて、放射状に配向したドメインの中心部に対応させてブラックマスクが基板上に設置された場合がある。

【0029】本発明の液晶表示素子の製造方法は、少なくとも一方が透明である2つの基板の間に、液晶化合物及び光重合性樹脂を含む混合物を配置する第1工程と、該2つの基板の間の混合物に、予め定める照射強度変化を有する光を照射して、該混合物に重合反応に伴う相分離を生起させ、光重合性樹脂からなる支持壁と液晶とを規則的に分布させる第2工程とを備えており、そのことによって、前記目的を達成することができる。

【0030】本発明に於いて、前記混合物に光重合開始剤を加えたものを使用する場合がある。

【0031】本発明に於いて、前記第2工程に於いて、前記支持壁と液晶との規則的分布は、前記2つの基板に

定められる複数の絵素の配列ピッチに対応して定められる場合がある。

【0032】本発明に於いて、前記第2工程に於いて、支持壁によって挟まれた液晶の分子を、該基板の表面と平行な仮想平面内に於いて、軸対称に配向する配向処理工程を含む場合がある。

【0033】本発明に於いて、液晶分子の放射状の配向の中心部に対応した遮光片を前記2つの基板のいずれかの基板に形成する工程を含む場合がある。

【0034】本発明に於いて、前記混合物に、波長300nm以下の短波長領域の紫外光成分を遮断した規則的な照射強度むらを有する光を照射する場合がある。

【0035】本発明に於いて、前記短波長領域の紫外光成分を遮断して露光する際に、光源からの光を紫外線カットフィルターを通して露光する方式、または、光源からの光線を波長300nmでの光線透過率が空気に対して10%以下かつ波長350nmでの光線透過率が少なくとも40%以上となる無機および有機材料を透過させて光照射する方式を用いる場合がある。

【0036】本発明に於いて、前記光を照射する際に、前記混合物に電界および磁界のうちの少なくとも一方を実質的に制御しながら加える場合がある。

【0037】本発明に於いて、前記電界が、液晶表示素子の表示用電極を用いて加えられる場合がある。

【0038】本発明に於いて、少なくとも一方が透明である電極基板間に、液晶化合物、光重合性樹脂、液晶性光硬化性樹脂との混合物をセルに注入する工程と、電場及び磁場のうちの少なくとも一方を該混合物に加えながら規則的な照射強度むらを有する光を該混合物に照射することにより、重合反応に伴う相分離を起こさせる工程とを含む場合がある。

【0039】本発明に於いて、前記光を照射する際の前記セルの温度を、使用する液晶のアイソトロピック温度以上となし、その後、徐冷する場合がある。

【0040】本発明に於いて、予め定める照射強度変化を有する光は、フォトマスクを用いて作製される場合がある。

【0041】

【作用】本発明の液晶表示素子は、2枚の基板の間に表示媒体層を挟んだ構成である。この液晶表示素子を製造する際に、第1工程に於いて、2つの基板の間に、液晶化合物、光重合性樹脂、及び光重合開始剤を含む混合物を配置する。次の第2工程に於いて、該2つの基板の間の混合物に、予め定める照射強度変化を有する光を照射して、該混合物に重合反応に伴う相分離を生起させ、光重合性樹脂からなる支持壁と液晶とを規則的に分布させ、この支持壁と液晶とが規則的に分布した該表示媒体層を形成する。

【0042】該表示媒体層に於ける複数の液晶領域に充填されている液晶は、液晶分子が、該基板の表面と平行

な仮想平面内で軸対称に配向した構成を有する。また、該複数の液晶領域に、少なくとも一つの液晶のドメインが配置された構成を有する。

【0043】本発明の液晶表示素子を外部から見る角度と方向とを変化させた場合、前記液晶分子の軸対称の配向により、表示コントラストの視角依存性を解消することができる。また、液晶分子の軸対称の配向により、液晶に於けるディスクリネーションラインが解消され、表示品位が格段に向上される。

【0044】本発明に於いて、液晶材料の屈折率の異方性 $\Delta n$ セル厚 $d$ との積 $\Delta n \cdot d$ の値が300~650nmであるように定め、また、液晶材料を、2枚の基板間に注入したときの各基板間の液晶のツイスト角が45~150°に選ばれるように定めた。これにより、液晶材料のツイスト角を最適化することができ、液晶表示素子に於ける光線透過率を著しく向上することができる。

【0045】

【実施例】本発明を実施例について以下に説明する。本発明は、以下に示される各実施例の液晶表示素子の各寸法、材料、構造に限定されるものではない。

【0046】〔実施例1〕図1は本発明の一実施例の液晶表示素子1の断面図である。液晶表示素子1は、2つのガラス基板2、3（それぞれ板厚は1.1mm）を備える。ガラス基板2の上に、ITO（酸化インジウム及び酸化スズの混合物、膜厚は50nm）からなる複数の絵素電極4と、該複数の絵素電極4に信号電圧を印加または遮断するための例としてTFT（薄膜トランジスタ）などからなる複数のスイッチ素子5とが、マトリクス状の配列で配置される。絵素電極4及びスイッチ素子5を被覆して、有機薄膜6が形成される。該膜は無くてもよい。これにより、TFT基板12が構成される。

【0047】一方、他のガラス基板3上に、ITOからなる対向電極7が配置され、対向電極7上に、前記ガラス基板2上の絵素電極4の間に相当する位置に遮光性材料からなるブラックマスク8が配置される。ブラックマスク8を被覆し、平滑膜9が形成される。平滑膜9上に例としてR（赤色）、G（緑色）、及びB（青色）等のカラーフィルタ10が、前記各絵素電極4に相当する位置に形成される。カラーフィルタ10は、有機薄膜11（該膜は無くてもよい。）によって被覆される。これにより、対向基板13が構成される。

【0048】前記TFT基板12と対向基板13との間に表示媒体層14が挟まれる。表示媒体層14は、後述するような製造工程によって、前記複数の絵素電極4が形成される領域以外の領域に樹脂壁16がそれぞれ形成され、各樹脂壁16の間であって、前記絵素電極4が形成される領域に液晶領域17がそれぞれ形成される。樹脂壁16と液晶領域17との界面に於いて、ディスクリネーションライン18が構成される。前記液晶表示素子1に於いて、前記液晶領域17の液晶分子の配向は、軸

対称であり、かつ各液晶領域17に少なくとも一つの液晶ドメインが構成される。

【0049】以上の構成を有する液晶表示素子1の製造工程について説明する。

【0050】まず、前記TFT基板12と対向基板13とを、例として球形あるいは円筒形の直径6 $\mu$ mのスペーサ（図示せず）を用いて、前記直径と同等のセル厚を保持することにより、表示セルを構成した。

【0051】次に、構成された表示セルの上に、図2に示すホトマスク15を配置する。ホトマスク15は、例として100 $\mu$ m $\times$ 100 $\mu$ mのサイズの複数の遮光部19が、相互に幅25 $\mu$ mの透光部20を隔ててマトリクス状に配列された構成である。

【0052】次に、前記表示セル中に、以下の混合物を透明状態（35℃）で注入する。その混合物は、R-684（日本化薬社製）0.1gと、スチレン0.05gと、イソボルニルメタクリレート0.85gと、液晶材料ZLI-4729（メルク社製：S-811を0.4重量%含有）4gと、光重合開始剤（Irugacure 651）0.0025gとを混合して作製した。

【0053】その後、同じ温度を保持して、前記ホトマスク15のドットパターン側から平行光線を得られる高圧水銀ランプの下で10mW/cm<sup>2</sup>の照度で、1秒間照射及び30秒間照射無しのサイクルを20サイクル行い、その後、10分間紫外線を照射して樹脂を硬化させた。なお、前記樹脂硬化後の表示セルを偏光顕微鏡で観察したところ、ホトマスクのドットパターンの前記サイズ及び配列ピッチと同一のサイズ及び配列ピッチを有する液晶ドメインが観察された。

【0054】次に、前記樹脂硬化後の表示セルの両面に、相互に偏光方向が直交する2枚の偏光板をそれぞれ張り合わせた状態で、前記図1に示す樹脂壁16に囲まれた複数の液晶領域17を有する図1に示した液晶表示素子1を作製した。

【0055】本実施例の液晶表示素子1の前記構造例及び製造工程例を包含する本発明は、高分子の壁によって囲まれた液晶領域を有する液晶表示素子に於いて、液晶領域をできるだけ少ない個数の液晶ドメインで構成し、かつ、各液晶ドメイン内の配向状態を基板表面と平行な仮想平面内において軸対称にすることによって、絵素内のディスクリネーションラインの発生が極力抑制され、高コントラストで視角特性の優れた液晶表示素子を実現し、かつそのような液晶表示素子を製造する製造方法を実現する。

【0056】以下に、前記実施例に於ける液晶表示素子1の構造及び製造工程例を包含する本発明の液晶表示素子の特徴及び該液晶表示素子の製造方法についてそれぞれ説明する。

【0057】（ドメイン内の液晶分子の配向状態）本発明の液晶表示素子内の液晶ドメインは、例として、前記

実施例の液晶表示素子1の偏光顕微鏡観察による平面図を表す図3に示されるように、樹脂壁16内に、前記絵素電極4と同型の絵素領域22が観察され、絵素領域22とほぼ同形の前記液晶領域17が観察される。該液晶領域17に於いて、前記偏光板の偏光軸方向に十字型に消光模様21が観察された。この消光模様21は、液晶領域17に於ける液晶分子が、液晶領域17の中央位置に於ける中央ディスクリネーション点23を中心にして、軸対称状、すなわち放射状にあるいは同心円状などに配列していることを示している。

【0058】このような配列を有している液晶ドメインに於いて、図4に示すように、電圧印加時にディスクリネーションライン18が液晶領域（液晶ドメイン）17の周囲に形成され、液晶領域17の内部に形成されることはない。従って、絵素領域22の外部に前記ディスクリネーションライン18を形成するようにすることが可能である。このディスクリネーションライン18を、例として図1に示すブラックマスク8等の遮光層の下に形成することによって、液晶表示素子の黒レベルが向上し、コントラストの向上を図ることができる。これにより、本発明の液晶表示素子の表示品位を向上することができる。

【0059】また、前述したような配向を有する液晶表示素子に表示電圧が印加されると、液晶分子がガラス基板に対して垂直な方向に平行となるように、立ち上がってくる。このとき、液晶分子の立ち上がり方は、前記図52（1）～同図（3）を参照して説明した通りである。即ち、液晶分子の立ち上がりは、液晶分子の本実施例に於ける初期配向である軸対称状に沿って発生する。このため、液晶表示素子1をどの方向から見た場合でも、各方向から見た見かけ上の屈折率が均質化される。これにより、視角特性に関する課題が解決される。

【0060】また、絵素領域22の中央位置の中央ディスクリネーション点23に関して、中央ディスクリネーション点23に相当する対向基板3上の位置にブラックマスク24を形成することにより、該中央ディスクリネーション点23を見え難くすることができる。この点によっても、本発明の液晶表示素子の表示品位を向上することができる。

【0061】（絵素内のドメイン数）絵素内のドメイン数は、できるだけ少ないことが望ましい。一絵素内に多数のドメインが存在すると、各ドメイン間に前記ディスクリネーションラインが形成され、表示の黒レベルを低下させる。好適には、例として、前記図3に示されるように、液晶領域（ドメイン）17内で液晶分子が放射状に配列されている単一の液晶領域17によって、絵素領域22が被覆されていることである。この場合、図4に示されるように、絵素領域22への電圧印加時において、ディスクリネーションライン18が、液晶領域17の周縁部に於て形成されるので、絵素領域22の内部に

10

20

30

40

50

ディスクリネーションライン18が侵入することがほぼ解消された。

【0062】また、図5に示すように、例として長方形の絵素領域22aで本発明の液晶表示素子を構成した場合、ドメイン25の内部で液晶分子が放射状に配列している単一のドメイン25が少なくとも2個集まって、前記液晶領域17を構成している液晶表示素子を使用することができる。このような液晶表示素子も、前記単一のドメインが液晶領域17を構成している前記実施例の液晶表示素子1と同様な原理によって、視角特性が優れていることが確認される。

【0063】更に、図5の構成の場合、絵素領域22a内に形成された前記2つのドメイン25の境界に形成されるディスクリネーションライン18が延びる方向を、前記偏光板の偏光軸と合致させることにより、電圧印加時に該ディスクリネーションライン18を見え難くすることができる。また、複数の絵素領域22によって前記液晶領域17が形成されるようにしてもよく、このとき、液晶分子が放射状あるいは同心状の配向のどちらかを有していてもよい。

【0064】（液晶分子を軸対称に配列させる方法）液晶分子を軸対称に配列させるための方法は、基本的には、前記液晶、光硬化性樹脂、及び光重合開始剤の混合物を表セル中に注入し、前記ホトマスク等を用いて、照射面内で光強度むらを有する紫外線で露光を行う方法である。紫外線照射時に、ホトマスクの遮光部以外の透光部に相当する領域に於て重合反応が開始され、光重合性樹脂が消費されて該光重合性樹脂の濃度勾配が生じ、光硬化性樹脂がホトマスクの中央部から端部に移動しながら重合反応が進行する。

【0065】このとき、硬化後の光硬化性樹脂のガラス転移温度 $T_g$ を室温以上、好ましくは $60^{\circ}\text{C}$ 以上とする条件で、かつ、弱照度領域に高分子材料の壁あるいは柱等が形成されない条件で、液晶表示素子を作製することにより、弱照射領域のほぼ中心部分を中心に、液晶分子が軸対称に配列している液晶表示素子を作製することができる。

【0066】弱照度領域に高分子の壁、柱が形成されない条件は、絵素の大きさに関係する重合速度である。絵素の大きさに従って樹脂の組成を変化させて、前記重合反応の速度を変化させる。これにより、前記弱照度領域に高分子の壁あるいは柱が形成されないようにできる。例として、絵素の大きさが $100\mu\text{m}$ より小さい場合は、例としてアクリレート等比較的重合速度の速い材料で樹脂組成を構成する。絵素が $100\mu\text{m}$ より大きい場合は、アクリレートに混ぜてメタクリレートや重合速度の抑止効果のあるスチレン等の共鳴系を有する二重結合を含む分子などにより、光重合速度を低下させて、液晶と高分子材料との相分離速度を遅くし、弱照度領域内に高分子材料が入り込まないようにすることができる。

【0067】更に、光重合性官能基の分子内の含有数は、液晶材料と高分子材料との相分離速度に影響し、2、3の官能基を分子内に有する多官能性の光硬化性樹脂では、ポリマーのゲル化速度が早く、相分離速度が早くなる効果があり、また、単官能基の樹脂材料は、逆に液晶材料と高分子の相分離速度が低下し、大きい絵素の場合に適応し易い。これらの化合物は、混合して使用することができ、絵素のサイズにより選択される。

【0068】使用されるポリマー材料は、光硬化性樹脂などである。光硬化性樹脂としては、例として、 $C_3$ 以上の長鎖アルキル基またはベンゼン環を有するアクリル酸及びアクリル酸エステル、更に具体的には、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸イソアミル、 $n$ -ブチルメタクリレート、 $n$ -ラウリルメタクリレート、トリデシルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、 $n$ -ステアリルメタアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、2-フェノキシエチルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、更にポリマーの物理的強度を高めるために、2官能以上の多官能性樹脂、例として、ビスフェノールAジメタクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、1、4-ブタンジオールジメタクリレート、1、6-ヘキサジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、ネオペンチルジアクリレート、 $R-684$ 、更に、これらのモノマーをハロゲン化、特に塩素化、及びフッ化した樹脂、例として、2、2、3、4、4、4-ヘキサフロロブチルメタクリレート、2、2、3、4、4、4-ヘキサクロロブチルメタクリレート、2、2、3、3-テトラフロロプロピルメタクリレート、2、2、3、3-テトラクロロプロピルメタクリレート、パーフロロオクチルエチルメタクリレート、パークロロオクチルエチルメタクリレート、パーフロロオクチルエチルアクリレート、パークロロオクチルエチルアクリレートである。

【0069】（光重合抑制剤）液晶ドロップレット、即ち前記液晶領域17の形状を大きくするために、上記樹脂以外に重合反応を抑制する化合物を添加することが好ましい。具体的には、ラジカル生成後、共鳴系でラジカルを安定化するようなモノマー、及び化合物等であり、具体的には、スチレン、 $p$ -クロルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $p$ -フェニルスチレン、 $p$ -フロロスチレン、ニトロベンゼンなどである。

【0070】（光重合開始剤）光重合開始剤としては、Iragacure651、184、907、Darocure1173、1116、2956等の一般的な光重合開始剤を使用することができる。また、保持率を向上させるために、可視光で重合できるような増感剤等を使用してもよい。

【0071】更に、これらの重合開始剤の添加量は、個々の化合物の反応性により異なる。本発明に於て、特に限定しないけれども、液晶と光硬化性樹脂（液晶性光硬化性樹脂を含む）の混合物に対して、5～0.01%であることが好ましい。前記添加量が5%以上であれば、液晶と高分子との相分離速度が早すぎて制御が困難になり、液晶ドロップレットが小さくなり、高い駆動電圧が必要になり、また、基板上の配向膜の垂直または水平配向力などの配向制御力が弱くなり、かつ、絵素内に液晶領域16が少なくなる。即ち、ホトマスクを使用した場合、遮光部に液晶ドロップレットが形成され、コントラストが低下する。前記添加量が0.01%以下では、十分に高分子を硬化することができない。

【0072】（液晶材料）液晶については、常温付近で液晶状態を示す有機物混合体であって、ネマティック液晶（2周波駆動用液晶、 $\Delta\epsilon < 0$ の液晶を含む）、コレステリック液晶（特に、可視光に選択反射特性を有する液晶）、もしくはスメクチック液晶、強誘電性液晶、デスコティック液晶等が含まれる。これらの液晶は、混合してもよく、特に、ネマティック液晶もしくはコレステリック液晶（カイラル剤）の添加されたネマティック液晶が特性上好ましい。更に好ましくは、加工時に光重合反応を伴うため、耐化学反応性に優れた液晶が好ましい。

【0073】更に、液晶の誘電率 $\Delta\epsilon$ は、素子の駆動電圧を支配する要因であり、 $\Delta\epsilon > 3$ 以上が好ましい。 $\Delta\epsilon$ が3以下であれば、液晶の駆動電圧の印加に伴い応答速度が低下する。更に好ましくは、駆動電圧をTFET素子で駆動できる電圧に下げるために、 $\Delta\epsilon \geq K$ （Kは5以上）となることである。また、液晶の粘度に付いても、応答速度に影響し、例として30cP（25℃）以下、更に好ましくは20cP以下となることである。具体的には、化合物中、フッ素原子等の官能基を有する液晶である。具体的には、ZLI-4801-000、ZLI-4801-001、ZLI-4792（メルク社製）などである。

【0074】（重合性液晶材料）液晶と光硬化性樹脂の混合物に液晶状態を持たせ、ネマティック状態で注入固化するためには、または高分子壁中に配向を持たせるためには、両者の性質を併せ持つ重合性液晶材料を用いるのが好ましい。これらの化合物は、光硬化性樹脂の真空注入時の揮発性を低下させ、液晶-光硬化性樹脂-光重合開始剤の混合物の注入時の組成変化を抑制する効果がある。これらの液晶材料と分子内に重合性官能基を有する液晶性化合物を選択するに当たり、それぞれの液晶性を発現する部分が類似していることが、相溶性の観点から好ましい。特に、化学的環境が特異なフッ素、塩素系の液晶材料については、重合性官能基を有する液晶性化合物についても、フッ素及び塩素系液晶材料であることが好ましい。

【0075】本発明で特に限定しないが、本発明で使用される分子内に液晶性官能基を有する化合物とは、下記化1で示される化合物などであり、ホストの液晶分子の液晶性を乱し難い化合物のことである。

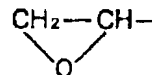
【0076】

【化1】 $A-B-LC$ （単官能性）、 $A'-B'-LC'$ （2官能性）

上記化1中の要素A、A'とは、重合性官能基を示し、 $CH_2=CH-$ 、 $CH_2=CH-COO-$ 、 $CH_2=CH-COO-$ 、

【0077】

【化2】



【0078】等の不飽和結合、または歪みを持ったヘテロ環構造を持った官能基を示す。また、要素B、B'は、重合性官能基と液晶性化合物とを結ぶ連結基であり、具体的には、アルキル鎖（ $-(CH_2)_n-$ ）、エステル結合（ $-COO-$ ）、エーテル結合（ $-O-$ ）、ポリエチレングリコール鎖（ $-CH_2CH_2O-$ ）、及びこれらの結合基を組み合わせた結合基であり、液晶材料と混合したとき、液晶性を示すことが好ましいので、重合性官能基から液晶性分子の剛直部まで6箇所以上の結合を有する長さを持つ連結基が特に好ましい。更に、要素LCは、液晶性化合物を示し、下記化3で示される化合物またはコレステロール環及びその誘導体などである。

【0079】

【化3】 $D-E-G$

単官能性材料の場合、上記化3で示される化学式中、要素Gは、液晶の誘電率異方性等を発現させる極性基であり、 $-CN-$ 、 $-OCH_3$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCCl_3$ 、 $-H$ 、 $-R$ （R：アルキル基）等の官能基を有するベンゼン環、シクロヘキサン環、パラジフェニル環、フェニルシクロヘキサン環等である。要素Eは、要素D、Gを連結する官能基で、単結合、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=CH-$ などである。要素Dは、前記化1中の要素Bと結合する官能基であり、かつ、液晶分子の誘電率異方性、屈折率異方性の大きさを左右する部分である。具体的には、パラフェニル環、1,10-ジフェニル環、1,4-シクロヘキサン環、1,10-フェニルシクロヘキサン環などである。

【0080】2官能性以上の多官能性液晶材料の場合、上記化1中のLC'は、剛直な細長い分子であることが好ましい。具体的には、ジフェニル環、ターフェニル環、フェニルシクロヘキサン環などの分子を使用することができる。これらの分子は、対称形である必要はなく、上記ユニットを組み合わせた構造でも使用することができる。



【0081】（液晶と樹脂材料との混合比）液晶と重合性化合物とを混合する重量比は、絵素サイズにより異なるが、液晶：重合性化合物が50：50～97：3が好ましく、更に好ましくは、70：30～90：10である。液晶材料が50%を下回ると、高分子壁である前記樹脂壁16がの効果が高まり、表示セルの駆動電圧が著しく上昇し、実用性を失う。更に、液晶材料が93%を上回ると、前記高分子壁の物理的強度が低下し、安定した性能が得られない。更に、上記重量比の範囲内で液晶性を有する化合物と非液晶性重合性化合物との重合比は、液晶性を有する化合物が0.5%以上あればよい。

【0082】（紫外線照度分布の付け方）ホトマスクの形状を維持するために、紫外線照度分布の付け方が重要である。ホトマスク、マイクロレンズ、干渉板等を用いて、規則的な紫外線照度の分布を付けることが望ましい。ホトマスクの位置は、セル内外のどちらでもよく、紫外線に規則的にむらを作製できればよい。

【0083】セルからホトマスクを離すと、ホトマスク上の像がぼけ、本発明の効果が減少するために、ホトマスクは、できるだけ液晶—光硬化性樹脂の混合物に近いのが望ましい。また、紫外線の光源もできるだけ、平行光線を発生できる構成のものが好ましい。

【0084】本件発明者らの検討結果によれば、照度むらの大きさ即ち弱照度領域の大きさが、絵素の大きさの30%以下の大きさのものを使用すると、生成される液晶ドロップレットも絵素の大きさの30%以下の大きさとなり、絵素内に液晶と高分子の界面が多くなり、散乱によるコントラストの低下が大きくなる。更に好ましくは、絵素内に液晶と高分子の界面が極端に少なくなる絵素の大きさより大きい弱照度領域を作製できるものがよく、絵素以外の部分のみ、紫外線が照射されるホトマスクなどが好ましい。

【0085】更に、高分子と液晶材料間の散乱を使用しない本発明のモードに於いては、ホトマスクなどの弱照度領域の形状は、絵素の30%以上を覆い、紫外線の強度を局部的に低下させるものであればよく、本発明では、特に限定しないが、例として、円形、方形、台形、長方形、六角形、ひし形、文字形、曲線及び直線によって区切られた図形、及び、これらの図形の一部を削除したもの、及びこれらの図形を組み合わせた図形、更に、これらの小図形の集合体などである。

【0086】更に、好ましくは、絵素部分が弱照度領域となるホトマスク等が絵素内での散乱強度を低下させ、液晶表示素子のコントラストを向上させ好ましい。

【0087】また、本発明の実施に際し、これら図形から1種類以上選択して使用してもよく、好ましくは、液晶ドロップレットのサイズの均一性を向上するために、できるだけ形状を1種類に限定して揃えることが好ましい。

【0088】本発明の特徴は、前記液晶部16を水平方

向に規則的に配列、即ち絵素に併せて配列するところがあり、弱照度領域の配置が問題になる。弱照度領域の配置としては、絵素のピッチに併せるのがよく、1絵素内に1箇所弱照度領域を配置することが望ましい。弱照度領域は、数絵素に亘って配置してもよく、列毎に弱照度領域を配置したり、数絵素の組毎全体に弱照度領域を配置してもよい。

【0089】液晶ドロップレットの形状測定には、偏光顕微鏡を使用し、セルを2枚に剥し、液晶分子を溶剤で除去し、残ったポリマーマトリクスを測定した。ポリマーマトリクスの観察は、サンプル作製時に構造が破壊されている部分があるため、サンプル内で最も規則性が優れている20個の液晶ドロップレットを選んで観察した。従って、ホトマスクについても、同様の規則性が要求される。

【0090】弱照度領域は、それぞれの領域が独立である必要はなく、末端部でつながっていても差し支えはなく、最も紫外線を効果的に遮断する領域が、上記形状、配列を有していればよい。該方法を用いて作製されるセルは、偏光板と組み合わせることにより、液晶分子を高分子の壁の中に閉じ込めた、または部分的に仕切った液晶表示装置を作製することができ、大画面化、フィルム化等が可能となり、基板材料としてガラスの他に、フィルムやシリコン基板を使用することができる。

【0091】（ディスクリネーション）一般的に、液晶分子が放射状に配列している液晶表示素子に於いて、液晶分子が一方向に配向していないため、分子間に歪みが発生し、特に、電圧印加時にディスクリネーションラインが発生するが、高分子と液晶領域の界面付近で、かつ液晶ドメインを一周するように発生する。従って、本発明の場合、絵素領域よりも大きい液晶領域を作製しておき、高分子と液晶領域の界面を図1に示すように、ブラックマスク8などにより遮光することにより、絵素領域にディスクリネーションラインが存在せず、かつ視角特性の優れた液晶表示素子を作製することができる。

【0092】（駆動方法）作製されたセルは、単純マトリクス駆動、TFT、MIM等のスイッチ素子を用いるアクティブ駆動等のいずれの駆動法によっても駆動することができる。本発明に於いて、特に駆動法を限定しない。

【0093】以上のようにして作製された液晶表示素子1を偏光顕微鏡で観察したところ、絵素内に絵素内にほぼ1つの液晶ドメイン25が存在し、液晶ドメイン25内の液晶分子が放射状か同心円状などに配向したときに見られるシュリーレン模様は、図6及び図7に示されるように、観察された。図6及び図7中の27は液晶分子である。

【0094】更に、セルを液体窒素中で2枚の基板に剝離し、アセトンで液晶材料を洗い流し、乾燥させた後の基板上の高分子材料をレーザー顕微鏡で観察した。その

結果、図8に示されるように、中心部を中心に同心状の筋（波線状の山）26が観察された。更に、1つの遮光部の端部分が厚く、中央部に向かって薄くなっている、いわゆるすり鉢状の構造になっている。

【0095】この構造は、光の透光部でまず光硬化性樹脂が硬化し、透光部で光硬化性樹脂の濃度が低下し、遮光部の中央部から端部へ光硬化性樹脂が濃度勾配に沿って移動し、移動途中で遮光部に漏れてきた光により、一部重合されるため、このようなすり鉢状構造となっている。すなわち、本実施例の場合、光照射により、自動的にこのような構造の薄膜が形成され、工業的に工程が簡略化されるため、好ましい。また、作製したセルを電圧印加しながら、偏光顕微鏡で観察したところ、電圧印加に伴って、ディスクレーションラインが液晶ドメインの外周部に形成され、飽和時には消滅した。

【0096】作製したセルの電気光学的特性は、下記の表1と図9に示される。表1と図9の本発明の特性と、図10に示される後述する比較例1の特性とから理解されるように、本発明のセルは、比較例のTNセルで見られるような反転現象は見られず、電圧飽和時の高視角方向での透過率の増加も見られない。なお、本測定では、偏光軸を互いに平行にした2枚の偏光板をブランク（透過率100%）として測定した。

【0097】表1中、中間調に於ける反転現象の項目は、反転現象が発生しない状態を○印とし、容易に反転現象を観察できる状態をX印、辛うじて反転現象が観察される状態を△印として示している。以下の表でも同様である。

【0098】〔比較例1〕実施例1と同様の配向膜を成膜後、ナイロン布によりラビング処理を行い、配向方向が相互に直交状態になるように、実施例1と同様にセルを張り合わせた。作製したセルに実施例1と同様な液晶材料ZLI-4792（S-811を0.4重量%含有）を注入し、作製したセルに偏光板を相互に直交する2枚をセルの前後に張り合わせて従来のTNセルを作製した。

【0099】作製したセルの電気光学特性は、表1に、また、電気光学特性の視角特性を図10に示す。

#### 【0100】

##### 【表1】

	実施例1	比較例1
電圧OFF時の光線透過率、%	53	83
中間調における反転現象	○	X

【0101】〔実施例2〕本発明の他の実施例につき説明する。

【0102】図11に示すようなカラーフィルタ10を有する対向基板と、図12に示すような、表面にブラックマスク24（29は透光部）を有するTFT基板とでセル厚が0.5μmになるようにセルを作製した。

【0103】作製したセルに、実施例1と同様な混合物を注入し、セル中のカラーフィルタをマスクとして、セルフアラインメントで実施例1と同様に紫外線硬化を行った。作製したセルを偏光顕微鏡で観察したところ、ほとんどの絵素内がモノドメインであり、ドメイン内の液晶分子が同心円状に配列した構造になっていた。

【0104】作製したセルに偏光板を相互に直交する2枚をセルの前後に張り合わせて本発明の液晶表示素子を作製した。作製したセルの電圧オフ時の透過率を下記の表2に示した。なお、本測定では、偏光軸を相互に平行にした2枚の偏光板を張り付けたセル（液晶材料を注入しないセル）をブランク（透過率100%）として測定した。

#### 【0105】

##### 【表2】

	実施例2	比較例2
電圧OFF時の光線透過率、%	71	20
中間調における反転現象	○	X

【0106】〔比較例2〕実施例1と同様にセルを作製し、実施例1と同様の混合物を使用し、セルに該混合物を注入後、ホトマスクをセルにかぶせずに、実施例1と同様に、紫外線を照射し、偏光板を張り合わせ、ポリマ一分散型の液晶表示素子を作製した。作製したセルの電気光学効果は、表2に示す。

【0107】本比較例2では、粒状の液晶領域が形成され、全体に表示がざらざらした表示であった。

【0108】さらに、本願発明者らは、上記各実施例の構造を有し、かつ前記各実施例の製造方法によって製造される液晶表示素子1に於いて、液晶のねじり角を最適化することにより本実施例の液晶表示素子1の光線透過率が著しく向上することを見いだした。すなわち、

（1）液晶材料の屈折率の異方性 $\Delta n$ とセル厚 $d$ との積 $\Delta n \cdot d$ の値が300nm～650nmであることが望ましい。

【0109】（2）前記表示媒体層14を、基板12、13間に形成したときに、表示媒体層14の液晶領域17の液晶分子の上下基板12、13間のツイスト角が45°～150°であることが望ましい。

【0110】このような条件を満足する本実施例の液晶表示素子1は、高分子の前記樹脂壁16に囲まれた液晶領域17を有する液晶表示素子1において、液晶領域17をできるだけ少ない個数の液晶ドメインで構成し、かつ、各液晶ドメイン内の配向状態を放射状または同心円状にすることにより、絵素領域22、22a内でのディスクレーションライン18の発生を極力抑制し、高いコントラストで視角特性の優れた液晶表示素子1を実現するものである。

【0111】以下、前記液晶領域17の特性 $\Delta n \cdot d$ 及びツイスト角が最適化された本実施例の液晶表示素子1

についてさらに詳細に説明する。

【0112】(特性 $d \cdot \Delta n$ の最適条件) 前記各実施例の液晶表示素子1に於ける液晶領域17の特性 $d \cdot \Delta n$ を変化させることにより、以下に説明するように液晶表示素子1の光線透過率が変化し、かつ、特性 $d \cdot \Delta n$ が450nm付近である液晶表示素子1で、光線透過率が極大値を示すことが分かった。本実施例に於いて、液晶領域17は、その内部に高分子材料の樹脂壁16を含まないモノドメイン又は、高分子材料の前記樹脂壁16によって区切られていないマルチドメインの構成を有して

いる。

【0113】図13は、 $d \cdot \Delta n$ と光線透過率との関係を示しており、ライン31は、本実施例の液晶表示素子1の光線透過率を示す。ライン32は、絵素領域に於いて従来の高分子壁に囲まれた複数の液晶領域を有し、絵素領域の中央部に高分子樹脂の高分子島が存在し、液晶部のドメインが放射状又同心円状に配向している従来の構成の液晶表示素子の光線透過率を示す。

【0114】この図13に示されるように、本実施例に於いては、格段に光線透過率が改善している。

【0115】そのため、本実施例の液晶表示素子1に於いて、使用できる特性 $d \cdot \Delta n$ の範囲も拡大する。本件発明者の実験によると、前記特性 $d \cdot \Delta n$ は、好ましくは、300nm～650nmの範囲であり、さらに好ましくは、図13のライン31に示されるように、光線透過率が最大値付近で曲線が比較的平坦な領域である400nm～500nmである。

【0116】本件発明者の実験によれば、特性 $d \cdot \Delta n$ の値が、300nm以下になると光線透過率が低下するだけでなく、青みがかった表示となり、また、特性 $d \cdot \Delta n$ が650nm以上となると光線透過率が低下するだけでなく、赤みがかった表示となる。このことは、図14に示す光線の波長(赤:650nm、緑:550nm、青:450nm)ごとに特性 $d \cdot \Delta n$ を変化させた場合の光線透過率の変化を示す曲線33、34、35及びこれらの各曲線33～35の光線透過率の平均値を表すライン36から説明される。図14は、液晶分子が放射状に配向した場合について各波長の光線で光透過率を計測した場合の曲線である。

【0117】図14から理解されるように、特性 $d \cdot \Delta n$ が小さくなると青色の透過率が高く、緑、赤の曲線が下がってきて、全体として、全体として青みがかって暗い表示となる、また、650nm以上では、逆に、赤みがかって暗い表示となる。

【0118】(液晶のツイスト角の最適条件) 本実施例の液晶表示素子1の液晶材料に、カイラル剤等の添加等の方法によって捩れを加えると、複屈折効果による光線の透過に加えて、旋光性による光線の透過が発生し、液晶表示素子1の全体としての光線透過率が改善される。

【0119】図15は、液晶材料を上基板12、13

間に注入したときの上下基板12、13間の光線透過率の変化を示している。図15から、ツイスト角が90°で光線透過率が最大値を有することがわかる。

【0120】本実施例に於いて、液晶表示素子1をクロスニコル状態に配列される2枚の偏光板で挟む構成を有している。従って、前記ツイスト角が90°の場合は、前記2枚の偏光板の偏光軸が90°の角度で交差するため、液晶表示素子1を構成するに最も適している。更に、ツイスト角が45°～150°が好ましい。さらに好ましくは、ツイスト角が70°～120°であれば、明るい表示の液晶表示素子1を作製することができる。

【0121】以下、本実施例の構成例を示すが、本発明は、このような構成例に限定されるものではない。

【0122】(構成例1、2、3、4、及び比較例3、4、5) 2枚のガラス基板(例として、板厚は1.1mm)上に、ITO(例として膜厚50nm)を透明電極としてそれぞれ有する2枚の基板を、スペーサにより基板間の間隔、即ちセル厚 $d$ が2.2 $\mu$ m(比較例3)、3.1 $\mu$ m(比較例4)、4.2 $\mu$ m(構成例1)、4.8 $\mu$ m(構成例2)、5.3 $\mu$ m(構成例3)、6.4 $\mu$ m(構成例4)、7.5 $\mu$ m(比較例5)であるセルを作製した。

【0123】作製した各セルの上に、図16に示すホトマスク15aを配置し、さらにセル中に、以下の混合物を透明状態(35℃)で注入した。混合物は、R-684(日本化薬社製)0.1gと、p-フェニルスチレン0.05gと、イソボルニルメタクリレート0.425gと、イソボルニルアクリレート0.425gと、さらに液晶材料ZLI-4792(メルク社製:S-811を液晶0のツイスト角を90°になるように調整した。)4gと、光重合開始剤(Irugacure651)0.025gとを混合して作製した。

【0124】その後、同じ温度を保って、ホトマスク15aのドットパターン側から、平行光線を得られる高圧水銀ランプの下の10mW/cm<sup>2</sup>の位置で、(1秒照射、30秒照射無し)のサイクルを20サイクル行い紫外線を照射した。その後、10分間紫外線を照射して樹脂を硬化させた。

【0125】作製したセルを、偏光顕微鏡で観察したところ、ドットパターンと同じ規則性即ち、絵素と同じ規則性を有する液晶ドメインが観察された。ただし、前記比較例1、2では、セル厚が薄いために、液晶材料と高分子材料の相分離が行われるときに、高分子材料が光の照射されている部分に移動することができなくなる。このために、絵素領域22内に高分子材料が残存している。これにより、従来技術の項で説明したような問題点を生じる。

【0126】作製したセルの前後に、互いに偏光軸が直交する2枚の偏光板を張り合わせて、各絵素領域22内の液晶領域17が高分子壁に囲まれている液晶表示素子

を作製した。作製した液晶表示素子を偏光顕微鏡で観察したところ、絵素内にほぼ1つの液晶ドメインが存在し、液晶ドメイン内の液晶分子が放射状か同心円状に配向したときに見られる図17に示されるシュリーレン模様が観察された。作製したセルの電気光学特性は、図13に示した。本測定では、各偏光板の偏光軸を互いに平行にした2枚の偏光板の組合せをブランク（透過率100%）として測定した。上記セルは、構成例、比較例ともに視角特性が優れ、TNセルで問題となっている反転現象などは観測されなかった。

10

	比較例6	比較例7	構成例6	構成例7	構成例8	構成例9	比較例8
ツイスト角 (度)	0	30	60	90	120	150	180

【0129】また、構成例1～4と同様な材料を使用し、同様な作製法を用いて、液晶表示素子1を作製した。作製した液晶表示素子1の光線透過率をツイスト角に対してプロットし図15に示した。

【0130】上記液晶表示素子1は、構成例、比較例、ともに視角特性が優れ、TNセルで問題となっている反転現象などは観測されなかった。

【0131】また、構成例1、2、3、4及び比較例3、4、5で使用した液晶表示素子1を用い、図18に示す大きな形状のパターンからなるホトマスク15bを使用して、上記構成例、比較例と同様の材料作製法を用いて液晶表示素子を作製した。作製した液晶表示素子を偏光顕微鏡により、直交ニコル下で観察したところ、図19に示すように、各絵素領域22中の中央部に高分子材料からなる高分子島40が残った構造になっていた。

【0132】作製した液晶表示素子の前後に互いに偏光軸が直交する2枚の偏光板を張り合わせて高分子からなる壁である樹脂層16に囲まれた液晶表示素子を作製した。作製した液晶表示素子の光線透過率は、前記図13のライン32に示される。

【0133】この図13から理解されるように、高分子材料が高分子島40などとして、絵素領域22に入り込むと、適正な特性 $\Delta n \cdot d$ の領域が狭くなる。

【0134】〔実施例3〕本実施例は、低電圧での駆動を可能とする液晶表示素子の場合である。この液晶表示素子においては、駆動させられる液晶の材料は、その粘性が低く、また、液晶材料自体が持つ誘電率異方性が大いことが望ましい。そのため粘度 $\mu$ は20℃で50mPa・s以下であるのが好ましく、その中でも特に20mPa・s以下である物が特に好ましい。また20℃での誘電率異方性 $\Delta \epsilon$ は+3（1kHz）以上であるのが好ましく、その中でも+5（1kHz）以上の物が特に好ましい。

【0135】〔構成例10〕本実施例3に係る液晶表示素子（構成例10）は、以下のようにして作製される。

【0136】厚み1.1mmの基板1、2のプリントガ

【0127】〔構成例6、7、8、9及び比較例6、7、8〕これら構成例6、7、8、9及び比較例6、7、8は、前記実施例に於て、2枚の基板12、13間のセル厚を4.8 $\mu$ mに固定し、液晶に混合されるカイラル液晶の添加量を変化させて、表3に示されるように、液晶領域17の液晶分子のツイスト角を変化させた。

【0128】

【表3】

ラス（日本板ガラス製）上にITO（酸化インジウムと酸化スズの混合物）からなる電極線3、4を厚さ50nm、幅200 $\mu$ mで50 $\mu$ mの間隔をおいて200本形成した。基板1、2を電極線3、4が互いに向かい合うように、6 $\mu$ mのスペーサーを介してセルを構成した。

【0137】光重合性化合物としては、トリメチロールプロパントリメタクリレート0.1gと、2-エチルヘキシルアクリレート0.4gと、イソボルニルアクリレート0.5gの混合物を使用した。液晶は20℃での粘度 $\mu$ =15mPa・sで、誘電率異方性 $\epsilon$ =+5.2であるZLI-4792（メルク社製）に、CN（コレステリックノナレート）を0.3%添加した混合物を4g使用した。これら光重合性化合物、液晶、さらに光重合開始剤（Irgacure 184）を0.1g混合し、セルの中に注入した。

【0138】図20に示すホトマスク15cをセルに覆せ、平行光線が得られる高圧水銀ランプによって紫外光を10mW/cm<sup>2</sup>、10分間照射して光重合性化合物を硬化した。

【0139】最後に、セルの外側に偏光板を互いに90度になるように貼り合わせると、視野角特性に優れた、低電圧で駆動可能な液晶表示素子が得られた。駆動電圧は以下の比較例9のものと共に表4に示す。

【0140】〔比較例9〕構成例10と同様にセルおよび光重合製化合物を調製した。液晶は20℃での粘度 $\mu$ =31mPa・sで、誘電率異方性 $\Delta \epsilon$ =+2.4であるZLI-2244-100（メルク社製）にCN（コレステリックノナレート）を0.4%添加した混合物を4g使用した。これらの光重合製化合物、液晶、さらに光重合開始剤（Irgacure 184）を0.1g混合し、セル中に注入した後、先ほどと同じ条件で、ホトマスク越しに露光した。セルの外側に偏光板を互いに90度になるように貼り合わせた。

【0141】

【表4】

表示素子の駆動電圧及び使用液晶の粘度  $\mu$ ・透電率異方性  $\Delta\epsilon$ 

	駆動電圧 (V)	$\mu$ (mPa·s (20°C))	$\Delta\epsilon$ (20°C, 1kHz)
構成例10	4.6	15	+5.2
比較例9	7.9	31	+2.4

【0142】ここで言う駆動電圧とは、液晶表示素子の透過率が電圧無印加時の10%になるのに要する電圧のことである。

【0143】〔構成例11〕本実施例3の他の構成に係る液晶表示素子の場合を説明する。この液晶表示素子は、以下のようにして作製した。

【0144】構成例10と同様にセルおよび光重合製化合物を調製した。液晶は $V_{10}=1.83$ VであるZLI-5091 (メルク社製) にCN (コレステリックノナレート) を0.3%添加した混合物を4g使用した。これらの光重合製化合物、液晶、さらに光重合開始剤 (Irgacure 651) を0.1g混合し、セル中に注入した後、先ほどと同じ条件で、ホトマスク越しに露光した。セルの外側に偏光板を互いに90度になるように貼り合わせると、視野角特性に優れた、低電圧で駆動可能な液晶表示素子が得られた。駆動電圧は、比較例10とともに表5に示す。

【0145】〔比較例10〕構成例10と同様にセルおよび光重合製化合物を調製した。液晶は $V_{10}=2.23$ VであるZLI-4749 (メルク社製) にCN (コレステリックノナレート) を0.3%添加した混合物を4g使用した。これらの光重合製化合物、液晶、さらに光重合開始剤 (Irgacure 651) を0.1g混合し、セル中に注入した後、先ほどと同じ条件で、ホトマスク越しに露光した。セルの外側に偏光板を互いに90度になるように貼り合わせた。

【0146】

〔表5〕

液晶表示素子の駆動電圧及び使用液晶の $V_{10}$ 

	駆動電圧 (V)	$V_{10}$ (V)
構成例11	4.3	1.83
比較例10	6.1	2.23

【0147】駆動電圧は表示素子の透過率が電圧無印加時の10%になる時の電圧である。表中の $V_{10}$ とは、以下のようにして測定して得た値である。すなわち、2枚の7059ガラス (コーニング社製) 上に、ITO (酸化インジウムと酸化スズの混合物) 膜を100nmの厚さで、かつこの2枚を上下に組み合わせたときに重なる部分が1cm×1cmとなるように形成する。この2枚の基板の電極を形成した側に配向膜オプトマー AL-1051 (日本合成ゴム (株) 製) を塗布し、ナイロン布でラビングを行い、ラビング面が内側になるように、かつ直交するように、プラスチックビーズを介してセ

ルギャップが5.5 $\mu$ mになるように2枚の基板を貼り合わせてセルを作製した。このセルに試料となる液晶を注入し、偏光軸が直交になるように偏光板を貼り合わせた。かかる偏光板付きのセルを、大塚電子 (株) 製のPhotol (IMCU-7000) で電圧-透過率 (V-T) 特性を25°Cで測定した際に、透過率が始めの状態の90%になったときの電圧のことを $V_{10}$ とした。

【0148】以上のように本実施例で述べた条件に適合する液晶を使用して、液晶と高分子材料とを規則的に相分離させ、偏光板を用いる液晶表示素子を構成すると駆動電圧を低くすることが可能となる。

【0149】また、現在一般に使用しているTFT駆動用ICにかけることができる電圧は7Vまでであり、比較例9、10のような表示素子においては充分な黒レベルが得られず、コントラストが低いという問題があった。しかしながら本実施例で使用した液晶を用いれば7Vでかなりの黒レベルが得られ、良好なコントラストが得られた。

【0150】〔実施例4〕本実施例は、光線透過率の向上を極めて向上できる液晶表示素子の場合である。本実施例において、液晶材料のツイスト角を90°としたまま、 $d \cdot \Delta n$ を700nm～1500nmで変化させる事により光線透過率が変化し、1250nmにおいて光線透過率が極大値を示す事を見いだした。

【0151】また、同様に、液晶材料のツイスト角を270°としたまま、 $d \cdot \Delta n$ を200nm～1000nmで変化させる事により、光線透過率が変化し、650nmにおいて光線透過率が極大値を示す事を見いだした。

【0152】さらに、 $d \cdot \Delta n$ を650nmとしたまま、液晶材料のツイスト角を180～360°で変化させる事により、光線透過率が変化し、270°において光線透過率が極大値を示す事を見いだした。

【0153】〔構成例12、13、14、15および比較例11、12、13、14〕本実施例4に係わる構成例12、13、14、15について説明する。

【0154】以下、本構成例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。また、比較のための比較例11、12、13、14を同時に作製した。

【0155】硝子基板 (1.1mm厚) 上にITO (500オングストローム) を透明電極として有する基板を、スペーサーにより、セル厚を7.4 $\mu$ m (比較例11)、9.5 $\mu$ m (比較例12)、10.6 $\mu$ m (実施例12)、11.7 $\mu$ m (実施例13)、13.2 $\mu$ m

(実施例14)、14.6 $\mu$ m(実施例15)、15.4 $\mu$ m(比較例13)、15.9 $\mu$ m(比較例14)に保たせることによりセルを構成した。

【0156】また、R-684(日本化薬製)0.1gと、p-フェニルスチレンxgと、イソボルニルメタクリレート0.425gと、イソボルニルアクリレートyと、さらに、液晶材料ZLI-4792(メルク社製:S-811を加え、各セルのセル厚に合わせ、液晶の上下基板間でのねじれ角を90°になるように調整した)4gと、光重合開始剤(Iruga cure 651)0.025gとを混合の上、調製した。この混合物を該セルに透明状態を保ちつつ35℃で注入し、図16に示すホトマスク15aをセル上に配置した。

【0157】該セルを35℃を保ったまま、このホトマスク15a越しに高圧水銀ランプ下10mW/cm<sup>2</sup>のところでは紫外線照射を(1秒照射、30秒照射なし)のサイクルで20サイクル行い、その後、10分間連続照射し、樹脂を硬化させた。なお、x、yの重量は以下のように定めた。

【0158】

【表6】

	X[g]	Y[g]
比較例11	0.050	0.425
比較例12	0.050	0.425
構成例12	0.025	0.450
構成例13	0.025	0.450
構成例14	0.025	0.450
構成例15	0.025	0.450
比較例13	0.013	0.462
比較例14	0.013	0.462

【0159】これは、セル厚が厚くなるに従い、p-フェニルスチレンの比率を減少させる事により相分離を明確にし、フォトマスクに近い規則性をもつ液晶領域を形成させるためである。

【0160】作製したセルを偏光顕微鏡により観察すると、ホトマスクと同じ規則性の液晶ドメインが観察された。また、図3と同様のシェリーレン模様が観察された。ここで、実施例12、13、14、15と比較例11、12、13、14においては、 $\Delta n \cdot d$ を300~650 $\mu$ mとした場合の構成例1、2、3、4や、比較例3、4、5と比較し、より均一性の良い液晶ドメイン

が観察された。これは、作製したセルのセル厚がより大きいと、樹脂の紫外線硬化により生じる液晶と樹脂の相分離過程において、樹脂成分の拡散がより容易となり、高分子壁の形成がフォトマスクの規則性をより良く反映するためと考えられる。

【0161】作製した各セルの電圧無印加時の光線透過率を図21に示した。図21は各セルのツイスト角は90°に一定とした。ここで、光線透過率100%のものとして、2枚の偏光板(セルの貼付のものと同種類)を透過軸を一致させ、違いに貼り合わせたものを用いた。なお、上記構成例および比較例の各セルは共に、視角特性が優れ、TNセルで問題となっている反転現象などは観察されなかった。

【0162】図21より理解されるように、本構成例の液晶表示素子において、液晶材料のセル中でのツイスト角が90°の場合に、 $d \cdot \Delta n$ が650nmを越える値では光線透過率が低下するが、 $d \cdot \Delta n$ が700nmから1500nmまでで光線透過率の上昇が見られる。この領域で $d \cdot \Delta n$ の値を最適化する場合に、1000nm以下または1400nm以上では、光線透過率が低下すると共に、赤味(700nm~800nm、1400nm~1500nm)、青味(800nm~900nm)、緑味(900nm~1000nm)に色着くため、表示素子としては適さない。

【0163】このため、 $d \cdot \Delta n$ が700nm~1500nmでは、液晶表示素子として使用できる範囲は1000nm~1400nmであり、さらに好ましくは1100nm~1300nmである。

【0164】従って、高分子材料に区切られた液晶領域をもつ液晶表示素子において、液晶材料の屈折率異方性 $\Delta n$ とセル厚dとの積が1000~1400nmであり、かつ、液晶材料を使用するセル中に注入したときの液晶の上下基板間のツイスト角が45~150°であるようにする。

【0165】{構成例16、17、18、19および比較例15、16、17、18}本実施例4に係わる他の構成例を以下に説明する。

【0166】構成例12~15、比較例11~14と同様の作製法にしたがい、以下の組成で、液晶と樹脂材料の樹脂材料の調合を行った。

【0167】

【表7】

	液晶	樹脂				光重合開始剤
	ZLI-4792 +S811	p-フェニル スチレン	イソボルニル メタクリレート	イソボルニル アクリレート	R684	Iruga cure 651
重量(g)	4.00	0.050	0.425	0.425	0.10	0.025

【0168】なお、液晶中のカイラル剤(S811)の比率は、各セル厚に合わせ270°になるように調整の

上、各セル毎に上記混合物を用意した。

【0169】ここで、構成例12～15に対応するものを構成例16～19と呼び、比較例11～14に対応するものを比較例15～18と呼ぶ。

【0170】各セルの構成は構成例12～15、比較例

	比較例15	比較例16	構成例16	構成例17	構成例18	構成例19	比較例17	比較例18
セル厚 (μm)	2.1	4.2	5.8	6.9	7.6	8.5	9.5	10.6
$\Delta n \cdot d$ (nm)	198	396	548	651	717	802	897	1001

【0172】その後、実施例12～15、比較例11～14と同様の注入法、露光法により、同じマスクを用い、樹脂を硬化させた。

【0173】作製したセルを偏光顕微鏡により観察すると、フォトマスクと同じ規則性の液晶ドメインが観察された。また、図3と同様のシェリーレン模様が観察された。ただし、比較例15においては、セル厚が小さいため、樹脂材料が紫外線の非照射領域から照射領域へ移動できなくなり、画素内に高分子が残存している。

【0174】また、実施例12～15、比較例11～14と同様の測定法により、図22の光線透過率と $d \cdot \Delta n$ との依存性を得た。図22における各セルのツイスト角は $270^\circ$ で一定とした。なお、上記セルは実施例、比較例ともに、視角特性が優れ、TNセルで問題となっている反転現象などは観察されなかった。

【0175】この図22より理解されるように、本構成例の液晶表示素子において、液晶材料のセル中でのツイスト角が $270^\circ$ の場合に、 $d \cdot \Delta n$ の値を200nm

11～14と同様に行い、セル厚は、比較例、構成例毎に、以下のようにとった。これより、 $\Delta n \cdot d$ は下記表8のように実現された。

【0171】

【表8】

～1000nmで変化させると、550nm以下または800nm以上では、光線透過率が低下すると共に、青味(200nm～550nm)、赤味(800nm～1000nm)に色付くため、表示素子として適さない。

【0176】このため、ツイスト角が $270^\circ$ 付近で、 $d \cdot \Delta n$ が200nm～1000nmの場合には、液晶表示素子として使用できる範囲は550nm～800nmであり、さらに好ましくは600nm～750nmである。

【0177】(構成例20、21、22および比較例19、20、21、22)更に、本構成例の他に、以下の構成例及び比較例を作製した。

【0178】実施例12～15、比較例11～14と同様の作製法にしたがい、下記表9に示す組成で、液晶と樹脂材料の調合を行った。

【0179】

【表9】

	液晶	樹脂				光重合開始剤
	ZLI-4792	p-フェニル	イソボルニル	イソボルニル	R684	Irugacure
	+S811	スチレン	メタクリレート	アクリレート		651
重量(g)	4.00	0.050	0.425	0.425	0.10	0.025

【0180】なお、液晶中のカイラル剤(S811)の比率は、セル厚(6.9μm)に合わせ、下記表10に示すツイスト角になるように調整の上、各セル毎に上記

混合物を用意した。

【0181】

【表10】

	比較例19	比較例20	構成例20	構成例21	構成例22	比較例21	比較例22
ツイスト角(°)	180	210	240	270	300	330	360

【0182】ここで、構成例12～15に対応させた3つの構成例を20～22と呼び、比較例11～14に各々対応する4つの比較例を19～22と呼ぶ。

【0183】各セルの構成は、構成例12～15および比較例11～14と同様に行い、セル厚は多数のセルから、6.9μmのものを選別の上、使用した。これにより、 $d \cdot \Delta n$ を650nmにすることができる。

【0184】構成例12～15、比較例11～14と同

様の注入法、露光法により、同マスクを用い、樹脂を硬化させた。

【0185】作製したセルを偏光顕微鏡により観察すると、フォトマスクと同じ規則性の液晶ドメインが観察された。また、図3と同様のシェリーレン模様が観察された。

【0186】また、構成例12～15、比較例11～14と同様の測定法により、図23の光線透過率とツイス

ト角との依存性を得た。図 23 においては、各セルの  $d \cdot \Delta n$  を  $650 \text{ nm}$  に一定にした。なお、上記構成例、比較例の各セル共に、視角特性が優れ、TNセルで問題となっている反転現象などは観察されなかった。

【0187】この図 23 より理解されるように、本構成例の液晶表示素子において、 $d \cdot \Delta n$  の値が  $650 \text{ nm}$  のとき、液晶材料のセル中でのツイスト角を  $180^\circ \sim 360^\circ$  で変化させると、 $240^\circ$  以下または  $300^\circ$  以上では、光線透過率が低下すると共に、黄味 ( $180^\circ \sim 210^\circ$ )、青味 ( $330^\circ \sim 360^\circ$ ) に色着くため、表示素子として適さない。

【0188】このため、 $d \cdot \Delta n$  が  $650 \text{ nm}$  付近で、ツイスト角が  $180^\circ \sim 360^\circ$  の範囲の場合には、液晶表示素子として使用できる範囲は  $240^\circ \sim 300^\circ$  であり、さらに好ましくは  $255^\circ \sim 285^\circ$  である。

【0189】したがって、上記構成例 16~19 と、この構成例 20~22 とから理解されるように、液晶材料の屈折率異方性  $\Delta n$  とセル厚  $d$  との積が  $550 \text{ nm} \sim 800 \text{ nm}$  であり、かつ、液晶材料を使用するセル中に注入したときの液晶の上下基板間のツイスト角が  $240^\circ \sim 300^\circ$  であるようにするのが好ましい。

【0190】〔実施例 5〕本実施例は、必要に応じて液晶パネルの劣化防止と信頼性の向上のために波長  $300 \text{ nm}$  以下の短波長領域の紫外線を遮断するカットフィルター等を光源側に装着して、高エネルギーの deep-UV 光 (波長  $300 \text{ nm}$  以下) を除いた光を液晶セルに照射して光相分離を進行させる場合である。

【0191】ところで、従来においては、上述したように、高分子分散型液晶デバイスの製造方法として光重合相分離を利用した方法が用いられている。この方法においては、相分離状態の制御が容易であり、簡便でしかも、高精細なデバイス作製の製造工程上で極めて重要となる。本方法においては、短波長の高エネルギー成分を含む紫外線等の電磁波の照射による表示特性の劣化が問題となり、これを防ぐ目的で短波長紫外線を遮断した紫外光を用いる発明が特開平 4-188105 号公報に開示されている。

【0192】しかしながら、この公報には、液晶材料の種類によって異なる吸収特性に対して明確な短波長紫外線領域の定義がなく、しかも高エネルギー紫外線の影響で褪色や変色等の点で劣化が問題となるカラーフィルターを有するカラー液晶表示装置や分光透過特性がガラス基板とは異なるプラスチック基板を有するフィルム液晶デバイス等に対しても最適な照射波長の制限が記載されておらず、実用上、再現性に優れしかも信頼性を満足できる液晶デバイスの作製が困難であるという問題を有している。

【0193】本発明の製造方法に従えば、光照射時に波長  $300 \text{ nm}$  以下の短波長領域の紫外光成分を遮断した規則的な照射高度むらを有する光を用いることで高エネ

ルギー領域の光を遮断することができ、紫外部に吸収帯を有する液晶材料や光重合開始剤の副反応を抑制し、同時に、紫外部や可視部に吸収帯を持つカラーフィルターの褪色や変色などの劣化を大きく減少させることが可能となる。特に、カラー液晶表示体を作製する場合、カラーフィルターの劣化が特に問題となり、この現象は、熱や光などのエネルギーがカラーフィルター内の顔料分子と不純物金属イオン、酸素などのラジカル反応に作用することが主な原因と考えられ、本方法により、高エネルギーの短波長紫外線を遮断することでこれらの問題を解決できる。同時に、液晶材料と重合性樹脂材料中に混合された光重合開始剤の光開裂等により副反応も抑制することにより、液晶材料の電荷保持率の低下を防止できる効果が大きく、有効である。また、再現性と表示特性に対する信頼性に優れた液晶表示素子を作製できることとなる。

【0194】〔構成例 23〕以下に本実施例 5 の具体例を構成例に基づき説明する。

【0195】図 24 に示すようなカラーフィルタ 10 と紫外線透光部 28 とを有する対向基板と、図 25 に示すようなブラックマスク 24 (29 は透明部) を表面に有する TFT 基板とを、セル厚が  $5.5 \mu\text{m}$  になるように貼合わせて液晶セルを作製した。

【0196】作製したセルに実施例 1 と同様に混合物を注入し、セル中の前記カラーフィルタ 10 をマスクとして、セルフアライメントで実施例 1 と同様の照射光源に図 26 (a) に示す分光透過特性を有する紫外線カットフィルター『UV-32』(HOYA (株) 製) を装着して、波長  $300 \text{ nm}$  以下の紫外線を遮断した光線を用いて実施例 1 と同じ光照射サイクルで光硬化を行った。なお、作製したセルを偏光顕微鏡で観察したところ、ほとんどの絵素内がモノドメインであり、ドメイン内の液晶分子が同心円状に配列した構造になっていた。

【0197】作製したセルの両側に、偏光板を互いに直交する状態で貼り合わせて本発明の液晶表示素子を作製した。作製したセルの電圧の OFF 時の透過率と電圧保持率とを表 11 に示した。

【0198】

【表 11】

	構成例 23	比較例 23
電圧 OFF 時の光線透過率, %	73	70
電圧保持率, %	98.1	92.2

【0199】本測定では、偏光軸を互いに平行にした 2 枚の偏光板を貼り付けたセル (液晶材料を注入しないセル) をブランク (透過率  $100\%$ ) として測定した。また、電圧保持率の測定は、図 27 (a) に示す電圧保持率測定装置により電圧保持率の値を測定した。この測定装置は、液晶セルを構成する電極間に電圧  $V_D$  を印加す



るためのスイッチングトランジスタ（FET）と、駆動回路と、さらに液晶層に蓄えられた電荷の放電を測定するためのオシロスコープとによって構成されている。

【0200】図27（b）は、この測定装置により発生したゲート信号VG、図27（c）は測定装置により発生したソース信号VSを示し、図27（d）は液晶セルに与えられる電圧VDを示す。

【0201】〔比較例23〕構成例23で用いたTFT液晶セルに構成例23と同一の混合物を注入し、セル中のカラーフィルターをマスクとしてセルフアライメントで実施例1と同様の照射光源（高圧水銀ランプ）を用い、同一の照射条件で光重合処理を行った。本比較例23で作製した液晶セルも構成例23と同様にほとんどの絵素内がモノドメインであり、ドメイン内の液晶分子が同心円状に配列した構造になっていた。作製したセルの電圧OFF時の透過率および電圧保持率を表11に示した。

【0202】〔構成例24〕図28に示す光学特性を有する一対のアクリル系プラスチック基板（400 $\mu$ m厚）をスペーサーを用いて貼り合わせ、セル厚5.5 $\mu$ mの液晶セルを作製した。

【0203】次に、セル中に、以下の均一混合物を真空注入により注入した。混合物は、R-684（日本化薬社製）0.10gと、スチレン0.05gと、イソボニルアクリレート0.85gと、さらに液晶材料ZLI-4792（メルク社製：S-811を0.4重量%含む）4gと、近紫外領域の可視光線を吸収する特徴を有する光重合開始剤（LucirinTPO（チバガイギー社製））0.025gとを均一混合したものを使用した。真空注入は、100Pa、30℃で注入開始直後ただちに基板と注入皿を60℃に上昇させ注入する方式を採用した。

【0204】次に、実施例1で使用したホトマスク15（図2参照）を液晶セルの上に置き、照射光源に図26（b）に示す分光透過特性を有する紫外線カットフィルター「UV-34」（IIOYA（株）製）を装着して波長320nm以下の紫外線を遮断した光線を、ホトマスク15のドットパターン側から実施例1と同様の時間サイクルで照射した。

【0205】次いで、このセルに直交する2枚の偏光板を前後に貼り合わせて本構成例24の液晶表示素子を作製した。

【0206】本実施例で作製した液晶セルにおいても、構成例23とほぼ同様にほとんどの絵素内がモノドメインであり、ドメイン内の液晶分子が同心円状に配列した構造が確認でき、その電気光学特性においても絵素領域内のディスクリネーションラインの発生が抑制され、高コントラストで視角特性に優れた液晶表示素子が作製できた。作製したセルの電圧OFF時の透過率および電圧保持率を表12に示した。

【0207】

【表12】

	構成例24	比較例24
電圧OFF時の光線透過率，%	65	55
電圧保持率，%	96.1	87.2

【0208】〔比較例24〕構成例24と同様のアクリル系プラスチック液晶セルおよび材料を用い、同一の混合物を同じ条件下で真空注入した後、同一パターンのホトマスクをセルに貼り合わせ、反射板側から紫外線カットをしない高圧水銀ランプを用いて構成例24の方法に従って加工後、一対の偏光板を直交させて液晶セルを作製した。作製したセルの電圧OFF時の透過率および電圧保持率を表12に示した。

【0209】構成例24および比較例24の液晶デバイスについて、セルを作製して100時間後の電圧OFF時の紫外線透過率を比較した場合、構成例24の液晶パネルでは電圧OFF時の光線透過率に差が認められなかったが、比較例24の液晶パネルでは、セル作製後100時間後で液晶パネルで部分的に透過率変化が認められ、パネルのコントラストが低下していた。

【0210】本実施例による場合には、かかる液晶表示素子の作製時に照射する紫外線の波長を制限することで、液晶材料の光による劣化だけでなくカラーフィルターや基板などの液晶表示素子を構成する部材にも影響を及ぼす高エネルギー領域の光を遮断することができ、カラーフィルタの褪色や変色などで表示特性に深刻な影響を与えるという問題点を防ぐことができ、再現性と表示特性に対する信頼性に優れた液晶表示素子を製造できる。

【0211】（短波長を遮断した紫外線照射）短波長領域を遮断する具体的な方法としては、紫外線カットフィルターを透過させる方法や或いは波長300nmでの光線透過率が空気に対して10%以下で、しかも波長350nmでの光線透過率が空気に対して少なくとも40%以上となる無機および有機材料を透過させるなどの方法が有効である。

【0212】更に具体的には、液晶デバイスの基板として、例えばコーニング7059D等の中性ホウケイ酸ガラスや透明導電性膜（ITO）をコーティングしたホウケイ酸ガラス基板を用いた場合は、空気に対して波長300nmで光線透過率が約20%であり、波長320nmで光線透過率が約40%、波長340nmで光線透過率が約50%となる。このため、本発明の製造方法による遮断すべき短波長紫外光領域としては、波長300nm以下の遮断が好ましく、より好ましくは、波長320nm以下の紫外光領域の遮断が好ましい。なお、更に好ましくは波長340nm以下を遮光することが非常に効果的である。

【0213】すなわち、遮断する紫外線領域を広げるほど高エネルギーの短波長紫外線による液晶デバイスの劣化を防ぐ効果が大きくなるが、本発明方法を適用して光重合相分離を進行させる為には、光源として用いる高圧水銀ランプやメタルハイドランプ等の365nmの極大発光波長を利用することが重要になるので、液晶表示素子を作製するためには、少なくとも波長350nmにおいて約65%以上の光線透過率を保てることが望まれる。そのため、遮断すべき紫外線領域に関しては上記の範囲が好ましくなる。

【0214】一方、液晶セルとして軽量化、多様化等の目的で例えば、図28に示す光学特性を有するプラスチック基板を適用する場合、波長320nm以下の短波長紫外光領域の成分を遮断することが好ましく、より好ましくは波長340nm以下の光を遮光することが非常に効果的である。これも、ガラス基板の場合と同様の理由の為である。

【0215】また、本発明で用いる紫外線カットフィルターとしては、ガラス系の無機材料あるいは柔軟性や屈曲性を利用した上記の波長域を満足する光学特性に優れたプラスチックなどの有機材料などや場合に依りては、本発明中に記載した光学条件を満たす無機および有機材料を単独あるいは混合して固体状態または液体状態で封入したものなどを使用することができる。特に、紫外線カットフィルターとしては、上述した「UV-32、UV-34等」（HOYA製）を含む市販品などを使用できる。

【0216】〔実施例6〕本実施例は、絵素に対応した1絵素あたり、1個ないし数個の液晶ドメインをもつ高分子に囲まれた液晶領域を有する液晶素子において液晶領域をできるだけ少ない個数の液晶ドメインで構成し、かつ、各液晶ドメイン内の配向状態を軸対称状にし、液晶の配向の極をセル面に面するようにすることにより、絵素内でのディスクリネーションラインの発生を極力抑さえ、ハイコントラスト、明るく視角特性の優れた液晶表示素子を提供する場合である。

【0217】かかる液晶表示素子の提供に際し、本実施例では、セル内に注入した混合物に光照射するとき、混合物に電場、磁場を加える。

【0218】（ドメイン内の液晶分子の配向状態）本実施例の液晶表示素子内の液晶ドメインでは、図29

（a）の偏光顕微鏡観察による概念図に示すように、偏光板および検光板の偏光軸方向に十字に消光模様を観察され、この部分には図29（b）に示すように液晶の配向の集中した部分があり、この集中部分を本発明では液晶分子の配向の極と定義する。なお、上記図29（b）は、液晶領域の上側基板との界面をセルの法線方向から見た図である。

【0219】本実施例の製造方法で作製した液晶表示素子は、この極が絵素内の2つの基板面の少なくとも一方

に面するように配置されている。さらに、この極は、後述する作製過程での光の強度の弱い領域にほぼ対応して形成される。このような配列をしている液晶ドメインでは、電圧印加時にディスクリネーションラインがドメインの周囲に形成され、内部に形成されることはない。

【0220】従って、光の照射領域を制御することにより、絵素外にディスクリネーションラインを故意に形成させることができ、このディスクリネーションラインを遮光層の下に形成することにより、液晶表示素子の黒レベルが向上し、コントラストが改善される。さらに、この配向の極が基板面に面しているため、1つの液晶滴内の配向が全方位的であり、1絵素内で従来のTNセルを全方位に配置したのと同様の効果がえられる。この結果、従来のTNセルで問題となっていた電圧印加時の非垂直方向の観察者に対する反転現象が見られなくなる。また、電界、磁界の無印加の状態、作製したセルに比べて絵素毎の光学特性のばらつきが小さくなり、ざらつきが低減される。

【0221】立体的な液晶領域の各部での配向状態の概念図を図30、図31に示す。なお、両図においては、液晶領域17が円盤状となっているときを例に挙げている。

【0222】図30は、液晶分子配向に捩れが存在している場合である。図30（b）、（c）および（d）は、図30（a）に示す液晶領域を基板に平行に輪切りにした場合における上基板表面近傍（ $Z=d$ ）、中間層（ $Z=d/2$ ）、下基板表面近傍（ $Z=0$ ）の3層について液晶分子の配列を各々表示している。

【0223】この図から理解されるように、液晶分子は、中心部にある軸に対して、軸対称的に配向している。更に、セルを上層側から見た場合、それぞれの部分がTN的な配向状態になっており、かつ、該TN配向が回転しながら中心軸に対し軸対称になっていると推定される。

【0224】図31は、液晶分子配向に捩れが存在していない場合であり、図30と同様にして示している。この図31から理解されるように、液晶分子の配向状態は、液晶分子配向に捩れが存在しないために、上基板表面近傍（ $Z=d$ ）、中間層（ $Z=d/2$ ）、下基板表面近傍（ $Z=0$ ）とも同様の方向を向いた配向状態となっており、かつ、図に示す通り、前記図30の場合と同様に中心軸に対して軸対称に配向していると推定される。

【0225】（液晶分子が軸対称状に、かつ極をセル面に面するように配列させる方法）液晶分子を軸対称状に、かつ、極をセル面に面するように配向させるための方法としては、基本的には液晶と光硬化性樹脂、場合によっては光重合開始剤を加えた混合物をセル中に注入、照射面内で照射むらをもつ紫外線露光を行う方法である。電界と磁界とは両方を同時に加えてもよい。

【0226】紫外線照射時にホトマスクの遮光部以外のところで重合反応が起こり、光重合性樹脂が消費されて濃度勾配ができ、光硬化性樹脂がホトマスクの中央部から端部に移動および拡散しながら重合反応が進行する。一方、混合物中の光硬化性樹脂が消費されるとともに液晶材料が混合物中に溶解することができなくなり、弱照度領域内において液晶材料が混合物から相分離を起こし凝集が始まる。

【0227】このとき、液晶領域の内部の液晶分子の配向は、①液晶の弾性エネルギーと、②液晶領域と等方相の界面での配向エネルギーと、③電界、磁界（以下、外場という。）による配向エネルギーとの3種のバランスによって決定される。

【0228】上述した③の外場がない場合には、相分離の進行による液晶滴のサイズの増加に伴い、液晶分子の配向を支配するエネルギーが②から①へと変化する。この時点で成長後の液晶滴の配向が決まるが、外場が印加されていないため、液晶滴毎の液晶配向の一様性が悪くなり、偏光顕微鏡による観察では、図32(a)、(b)に示すように配向の軸が揃っていない液晶領域が見られるようになる。

【0229】（光重合過程における外場の効果）本実施例においては、上記相分離過程において、配向を制御するために外場（電界、磁界）を印加する。ここで、外場の例として、電界を用い、液晶分子の誘電異方性が正の場合を考える。

【0230】図33(a)に示すように、電界Eが基板に対して実質的に垂直に印加されていると、液晶分子が基板に対して垂直方向に配向しようとするために、液晶分子の配向が配向の極を基板面に面するように配向する。液晶領域17の表面での液晶分子の配向状態を図33(b)に示す。

【0231】さらに、光重合性樹脂の光重合が進行すると、成長した液晶領域17の液晶分子が上記配向に沿うようになるため、結果的に、図33(c)に示すように相分離初期の液晶滴の配向の極を中心軸とし、その中心軸に対して軸対称に液晶分子が配向した液晶領域が形成される。これは電界に代え、磁界を用いても実現できることは言うまでもない。

【0232】このように光照射中に印加する電界、磁界は、液晶領域の配向の極を基板面に対し垂直に制御する効果がある。このための電界は、セルを構成する絵素電極が形成されている基板を用いることにより容易に、混合物に基板面に対し垂直に印加することができる。印加する電界としては、液晶セル作製後の電気光学特性のうち、 $V_{10}$ （ノーマリーホワイトモードでの透過率が10%になる電圧）×3以下で行うことが好ましい。

【0233】また、電場の周波数は、液晶分子が電場に容易に配向できる周波数が好ましく、具体的には、直流～1MHzの範囲が好ましい。光重合反応の開始から終

了までの平均値が $V_{10} \times 3$ を越える場合では、電圧無印加時の液晶分子の配向状態が垂直配向性を強く持つてしまうために、直交ニコル下黒状態となるために光線透過率を低下させる。又、磁界の場合についても同様な理由で $H_{10} \times 3$ 以下であることが好ましい。ただし、 $H_{10} = V_{10} \times (\Delta \epsilon / \Delta \chi)^{1/2} / d$ 、 $\Delta \epsilon = \epsilon_e - \epsilon_o$ ：液晶分子の長軸方向と短軸方向の誘電率差、 $\Delta \chi = \chi_e - \chi_o$ ：液晶分子の長軸方向と短軸方向の磁化率差、 $d$ ：セルギャップである。

【0234】混合物に電界または磁界を印加する方法は、「リキッドクリスタル Vol. 5, No. 5, p. 1477~1489, (1989).」に既に開示されているが、本発明は、透過モードであること、液晶領域を透過する光の偏光を制御する方式であること、しかもその液晶領域を絵素程度の大きさに制御するため、もしくは絵素との一致性を得るために照射むらのある光を利用していることなど、全く概念の異なる液晶素子の構成をもち、表示に利用する物理現象も異なっている。特に、液晶領域の大きさが散乱モードのものとは全く異なるため、必然的に、重合時の外場がその重合によって生成された液晶領域に及ぼす影響も、その性格が異なる。つまり、散乱モードでは液晶領域の表面積÷液晶領域の体積の値は本発明の素子に比べて非常に大きく、生成された液晶領域には重合時の配向が強く残る。しかし、本発明における液晶領域においては、そのサイズが大きいため、液晶の弾性エネルギーが表面配向エネルギーよりも支配的になる。このため、重合時に外場を印加することは、液晶配向の一様性を高める効果となって現れるが、そのまま配向を固定化する効果はない。

【0235】（本実施例に適した樹脂材料の物性）本実施例では、硬化後の光硬化性樹脂のT<sub>g</sub>を室温以上、好ましくは60℃以上にし、かつ、弱照度領域に高分子の壁、柱が形成しない条件で作製するのがよい。このようにすることにより、弱照度領域のほぼ中心部分を中心に液晶分子が放射状に配列している液晶表示素子を作製することができる。

【0236】弱照度領域に高分子の壁、柱を存在させないための条件は、光重合速度と、絵素の大きさと、セルギャップとにより決定される。よって、セルギャップが一定の場合、絵素の大きさにより樹脂の組成を変化させ、重合速度を変化させることにより決定される。

【0237】絵素の大きさが100μmより小さい場合、アクリレートなど比較的重合速度の速い材料で樹脂組成を構成するのがよい。逆に、絵素が100μmより大きい場合、アクリレートに混ぜてメタクリレートや重合速度の抑止効果のあるスチレンなどの共鳴系を有する二重結合を含む分子などを使用し、光重合速度を低下させて液晶と高分子材料との相分離速度を遅くし、弱照度領域内に高分子材料が入り込まないようにするのがよい。

【0238】さらに、光重合性官能基の分子内の含有数は、液晶材料と高分子の相分離速度に影響し、2、3の官能基を分子内に持つ光硬化性樹脂ではポリマーのゲル化速度が速く相分離速度を速くする効果がある。また、単官能の樹脂材料は、逆に液晶材料と高分子の相分離速度を低下させるため、大きい絵素の場合に適用しやすい。これらの化合物は、混合して使用することができ、絵素のサイズにより選択される。

【0239】〔構成例25〕以下、本発明の構成例25を示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

【0240】硝子基板（1.1mm厚）上にITO（酸化インジウムおよび酸化スズの混合物、50nm）を透明電極として有する基板を、スペーサーにより6μmのセル厚を保たせることによりセルを構成した。

【0241】作製したセルの上に、図34に示すホトマスク15dを配置し、さらにセル中に以下の混合物を透明状態（35℃）で注入した。混合物としては、R-684（日本化薬製）0.1gと、スチレン0.05gと、イソボルニルメタクリレート0.85gと、さらに、液晶材料ZLI-4792（メルク社製：S-8110、4重量%含有）4gと、光開始剤（Irgacure 651）0.0025gとを混合したものを使用した。

【0242】その後、同じ温度に保って、透明電極間に60Hzの交流電圧（実効値3V）を印加しながら、ホトマスク15dのドットパターン側から、平行光線を得られる高圧水銀ランプ下10mW/cm<sup>2</sup>のところで（1秒照射、30秒照射無し）のサイクルを20サイクル行い、その後10分間紫外線を照射して樹脂を硬化させた。なお、作製したセルを、偏光顕微鏡で観察したところ、ドットパターンと同じ規則性（絵素と同じ規則性）を有する液晶ドメインが観察された。

【0243】作製したセルの前後に、互いに直交する2枚の偏光板を張り合わせて高分子壁に囲まれた液晶表示素子を作製した。

【0244】作製したセルを偏光顕微鏡で観察したところ、図35に示すように、絵素内にはほぼ1つの液晶ドメインが存在し、液晶配向の極が基板面と垂直に、かつ、液晶ドメイン内の液晶分子が放射状か同心円状に配向したときに見られるシュリーレン模様が観察された。また、作製したセルに電圧を印加しながら、偏光顕微鏡で観察したところ、電圧印加に伴ってディスクリネーションラインが液晶ドメインの外周部分に形成され、飽和時には消滅した。作製したセルの電気光学特性は、表13と図36に示した。

【0245】

【表13】

	構成例25	構成例26
電圧OFF時の光線透過率,%	72	70
中間調における反転現象	○	○

【0246】上記表13および図36から理解されるように、本構成例25のセルは、図10に示した比較例1のTNセルで見られるような反転現象は見られず、電圧飽和時の高視角方向（パネルの法線方向から大きく外れた方向）での透過率の増加も見られない。なお、本測定では、偏光軸を互いに平行にした2枚の偏光板をブランク（透過率100%）として測定した。

【0247】表13中、中間調における反転現象の項目では、○印：反転現象が起こらない状態、×印：容易に反転現象を観察できる状態、△印：辛うじて反転現象が観察される状態を示している。

【0248】〔構成例26〕本実施例6の他の構成例26を説明する。

【0249】構成例25と同様の基板を作製し、紫外線照射時に0.3Tの磁界をセル面と垂直になるように印加して構成例25と同様にセルを作製した。

【0250】作製したセルに偏光板を互いに直交する2枚のセルの前後に張り合わせて従来のTN表示素子を作製した。

【0251】作製したセルの電気光学特性は、上述した表13に示した。この場合にも、前構成例25と同様の効果が得られている。

【0252】以上説明したように、本実施例6による場合は、1絵素内の液晶分子が絵素の中心部の周りに軸対称状に完璧に制御された配向状態を有する液晶表示素子であり、液晶分子が全方位的に配向するために、従来の液晶表示素子で問題となっていた観察可能方向の狭さや、逆の表示となる反転現象が大幅に改善され、全く反転の見られない広い観察可能方向を実現するものである。つまり、広視野角化技術である。

【0253】特に、絵素内に高分子の混入が抑えられ、かつ、絵素内の液晶ドメインの個数が少なく、ディスクリネーションラインの形成が抑えられる軸対称状に液晶分子が配向した素子においては、視角特性が改善されると同時に、電圧OFF時の光線透過率も改善される。

【0254】〔実施例7〕本実施例7は、液晶ドメイン間のディスクリネーションラインを抑制し、電圧印加時においてもディスクリネーションラインを消滅させることができ、コントラストを高くする場合である。

【0255】本願発明者らは、高分子に囲まれた液晶領域を有する素子で液晶領域内で液晶分子が放射状に配置され、且つ、実質的にモノドメイン（又は、数ドメイン）である液晶表示素子を作製することによりコントラストを改造されることを見いだした。さらに、高分子壁

の配向状態を制御し、電圧印加時の液晶材料の配向方向と同方向に高分子の配向状態を描えることにより、ディスクリネーションラインが全く発生しない、軸対称状に液晶分子が配向した液晶表示素子を製造するに至った。以下、本実施例 7 について詳細に説明する。

【0256】本実施例においては、高分子に囲まれた液晶領域を有する液晶素子において液晶領域をできるだけ少ない個数の液晶ドメインで構成し、かつ、各液晶ドメイン内の配向状態を放射状にし、かつ、高分子壁の高分子の配向状態を制御して、液晶に電圧が印加された時の液晶材料の配向方向と同方向に配向させることにより、絵素内でのディスクリネーションラインの発生を抑制した、ハイコントラストで視角特性の優れた液晶表示素子を提供する。

【0257】（ディスクリネーションラインの抑制原理）高分子壁に囲まれた液晶領域を有する液晶表示素子では、以下の特徴がある。

①液晶ドメインが複数存在するセルでは、各ドメイン間に液晶配向の不連続が生じ、図 37 に示すように、ライン状の配向欠陥であるディスクリネーションライン 18 が形成される。該ディスクリネーションライン 18 は電圧印加時でも消滅する事なく、輝線となって、コントラストを低下させる。

【0258】②中心から液晶が軸対称状（渦巻き状を含む）に配向したセルでは、液晶領域 17 内では、中心の不連続点（中央ディスクリネーション点）以外には不連続線が発生しないが、図 38 (a) に示すように、液晶領域 17 と高分子材料からなる樹脂壁 16 の界面付近でディスクリネーションライン 18 が周状に、電圧印加時に発生する。この現象は、電圧無印加時に液晶領域 17 内の液晶分子が基板に対して水平方向を保ちつつ、振れながら配向している状態から、電圧を印加する事により、液晶分子がセルに対し垂直方向に立ち上がる過程において、液晶領域 17 の周囲の樹脂壁 16 上の配向規制力の影響を強く受けた液晶分子の立ち上がり方向と、液晶領域 17 の中心部の液晶分子の立ち上がり方向が異なり、不連続線であるリバースチルトディスクリネーションが形成され、上記①と同様に電圧印加時に輝線となって、コントラストを低下させる原因となる。

【0259】③液晶領域と樹脂壁との界面での液晶分子が、液晶領域内の液晶分子の電圧印加時の配向方向を安定化させるように配向している場合、電圧印加時の液晶領域の中心部の液晶分子が立ち上がる方向と、樹脂壁上に固定された液晶分子の配向方向（液晶分子の立ち上がり方法）が一致しているために、②で電圧印加時に液晶領域の周囲に形成されたディスクリネーションラインが発生しない。この場合、液晶領域の中心部に形成された不連続点は、②と同様に存在する。

【0260】このような液晶分子の高分子界面上での配向を実現するためには、単官能性の重合性液晶材料を用

いた場合、液晶領域の周りの高分子壁内の高分子が、液晶領域の中心部を対称の軸とする軸対称、または一方向の配向を持つようにするか、あるいは、液晶滴の中心部を対称の軸とする軸対称のプレチルトをもたせるように、液晶領域の中心部の上下基板上的高分子を配向している。

【0261】更に、2官能性の重合性液晶材料を用いた場合には、液晶性部位が単官能性材料を用いたときのように高分子表面から飛び出すことが少ないために液晶—高分子表面でのプレチルトを抑制する効果があると共に、高分子壁上の配向状態を単官能性材料と同様に制御することが可能であり、電圧印加時のディスクリネーションの発生を抑制することが可能である。該材料は、プレチルトを抑制できるため最適の  $d \cdot \Delta n$  を出すために該値を最適値より大きくして使用する必要がなく、電圧印加時（特に飽和時）の偏光軸から  $45^\circ$  方向の視角特性の悪化を防止することができるため特に好ましい。更に、これらの重合性液晶材料は、単独で使用しても、単官能、2官能性のものを組み合わせて使用してもよい。

【0262】（高分子材料の配向の制御法）高分子壁内の高分子を有効に液晶分子が電圧印加時の配向方向に揃えるためには、高分子内に液晶性を発現する官能基を分子内に有した液晶性光硬化性樹脂を液晶と光硬化性樹脂の混合物に添加する事が好ましい。さらに、該混合物に、規則性を有する紫外光を電界（または磁界）を印加しながら照射することにより、液晶領域の配向の軸を基板に対して垂直方向に揃えながら、同時に、高分子壁内の高分子材料も部分的に基板に垂直方向に配向させることができる。

【0263】また、上記方法において、露光時に液晶材料のアイソトロピック温度以上の温度で露光を行い、その後徐冷を行うことにより、更に液晶と高分子との相分離がより完璧に行え、かつ、液晶と高分子双方の配向状態が均一化する。この場合、液晶のアイソトロピック温度以上で露光することにより、露光時では、液晶が相分離することなく均一状態になっている。その後、該セルを徐冷することにより液晶分子が相分離を徐々に進め、この状態で電圧または／かつ磁場を印加することにより、液晶ドロップレットの配向の中心軸が電界または磁場方向に配向した状態が保たれ、液晶領域内で配向の中心軸を軸として軸対称な配向状態が形成される。この場合、徐冷後、更に光照射することにより重合反応がより完璧に起こる。

【0264】以上のように、アイソトロピック温度以上の温度で露光を行う場合は、図 38 (b) に示すように、アイソトロピック温度より低い温度で露光する場合に生じる液晶滴 41 の発生を防止することが可能となり、よりコントラストに優れたものとなる。

【0265】（マスク露光でもマスクを除いた全面照射でもかまわない。）上記記述は、 $\Delta \epsilon > 0$  の液晶材料を

使用した場合であり、 $\Delta \epsilon < 0$ の液晶材料を使用した場合は、高分子材料は液晶分子の配向方向に沿って基板に対して水平方向に配向することになる。

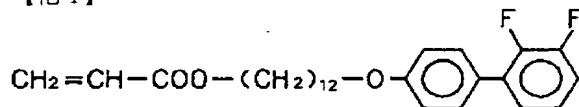
【0266】{構成例27}以下、本実施例7の構成例を示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

【0267】硝子基板(1.1mm厚)上にITO(50nm)を透明電極として有する基板を、スぺーサーにより5.5 $\mu$ mのセル厚を保たせることによりセルを構成した。

【0268】作製したセルの上に、図39に示すホトマスク15eを配置し、さらにセル中に以下の混合物を透明状態(35℃)で注入した。混合物としては、R-684(日本化薬社製)0.1gと、スチレン0.05gと、イソボルニルメタクリレート0.65gと、パーフロオクチルアクリレート0.15gと、下記化4で示す液晶性光硬化性樹脂

【0269】

【化4】



【0270】を0.1gと、さらに液晶材料ZL1-4792(メルク社製:S-811 0.4重量%含有)4gと、光開始剤(Irugacure 651)0.0025gとを混合したものを使用した。

	構成例27	構成例28	構成例29
電圧5Vの光線透過率,%	0.3	0.8	0.3
ディスクリネーションの発生	なし	有り	なし
中間調における反転現象	○	○	○

【0276】表14から理解されるように、本構成例27のセルは、従来のTNセルで見られるような反転現象は見られず、電圧飽和時の高視角方向(パネルの法線方向から大きく外れた方向)での透過率の増加も見られない。本測定では、偏光軸を互いに平行にした2枚の偏光板をブランク(透過率100%)として測定した。

【0277】更に、このセルを電界を印加しないまま、偏光顕微鏡下で傾けて観察することにより、液晶の配向方向を推定した。これにより、液晶配向のセル厚方向の成分(傾き)の液晶滴内での分布が推定できる。

【0278】図40にこの観察結果を示す。図40

(a)は観察した箇所である領域A、B、C、Dを示し、(b)は各領域A、B、C、Dでの明るさを示す。なお、6時方向に40°観察方向を傾けた場合、顕微鏡による像の倒立、および傾けたことによるピントのブレ

【0271】その後、同じ温度を保って、透明電極間に60Hzの交流電圧(実効値3V)を印加しつつ、ホトマスク15eのドットパターン側から、平行光線を得られる高圧水銀ランプ下10mW/cm<sup>2</sup>のところで、1秒照射、30秒照射無しのサイクルを20サイクル行い、その後10分間紫外線を照射して樹脂を硬化させた。

【0272】作製したセルを、偏光顕微鏡で観察したところ、ホトマスク15eのドットパターンと同じ規則性、つまり絵素と同じ規則性を有する液晶ドメインが観察された。

【0273】作製したセルの前後に、互いに直交する2枚の偏光板を貼り合わせて高分子壁に囲まれた液晶表示素子を作製した。

【0274】作製したセルを偏光顕微鏡で観察したところ、絵素内にほぼ1つの液晶ドメインが存在し、液晶配向の極がセル面と垂直に、かつ、液晶ドメイン内の液晶分子が放射状か同心円状に配向したときに見られるシェリーレン模様が観察された。また、作製したセルに電圧を印加しながら、偏光顕微鏡で観察したところ、電圧印加に伴って液晶滴部分が暗くなるが、このとき、ディスクリネーションラインは全く形成されなかった。作製したセルの電気光学特性は、表14に示した。

【0275】

【表14】

は補正している。観察の結果、セルの傾きを保ちつつ、かつ、その面内で、観察領域の中心の回りに回転させたところ、消光模様は回転しなかった。これは、液晶滴内の配向にはその中心を対称の軸とする軸対称性が有ることを示している。

【0279】また、図40の偏光子、検光子の透過軸方向に囲まれた各領域A、B、C、Dは、セルの傾きに伴い明るさが異なってきた。この明るさの分布も上記回転操作に関して変化しなかった。このことは、このセルにおいては、液晶配向に軸対称なブレチルトがついていることを示している。以上のような観察を例とする偏光顕微鏡観察を行い、液晶配向の推定を行った。その結果を図41(a)、(b)、(c)に示す。

【0280】(配向の推定結果)図41(b)、(c)は、図41(a)に示すように液晶領域17の配向の中

心軸を通り、かつ液晶領域 17 をセルの法線を含む面で切断した場合の断面図である。液晶領域 17 は軸対称に配向しているため、中心軸を通るどの方位に切断しても、同様である。ここで、液晶分子の配向を一の記号で説明し、紙面に対して、垂直または紙面内にある液晶分子以外のものはクギの記号を用い、紙面に向かって手前にある側に頭をつけた。いずれの図も説明のために実際のサイズを誇張または、省略している部分がある。

【0281】図 41 (b)、(c) は、それぞれ電圧 0 V および、 $V_{90}$  での配向状態を示す。この配向状態に基づいて、上記観察結果を説明できる。例えば、電圧非印加状態で傾けて観察した場合の透過率の低下する領域

(図 40 の領域 D) は、TN セルにおける電圧印加時の液晶配向を 6 時方向から観察した場合と同様に考えられる。つまり、 $z = d/2$  の面での傾きは、紙面に向かって手前側が  $z$  軸の正の方向に持ち上がるように配向している。これは、図 41 (b) の左半分の領域の壁面および中心近傍を除いた部分に当たる。つまり、この部分の配向は、観察結果と一致する。これと、配向の軸対称性から、図 41 (b) の中心部と左右の壁面付近を除く部分が得られる。

【0282】また、電圧印加時に必ず、図 41 (c) の傾きが実現することから、中心部の配向が推定できる。また、左右の壁面付近の配向は、全くディスクリネーションラインが発生しないことから推定した。ここで、この配向の左右壁面付近には界面上に不連続線が形成されると推定されるが、図 41 (c) から分かるように、この部分の液晶滴の内部には不連続はなく、散乱または偏光の回転といった作用は弱い。

【0283】このような配向の大きな特徴は、電圧印加時と非印加時の配向が  $z$  軸方向への立ち上がり以外には大きくは違わないことである。この配向の結果、電圧非印加時にすでに電圧印加時の配向秩序を一部持っているため、電圧印加による配向の大きな歪みを回避できる。これが、ディスクリネーション非発生の本質的なメカニズムである。

【0284】〔構成例 28〕本実施例 7 の他の構成例を説明する。

【0285】構成例 27 と同様の基板を作製し、作製したセルの上に、図 39 に示すホトマスク 15 e を配置し、さらにセル中に混合物を実施例 1 と同様に注入した。混合物は、R-684 (日本化薬社製) 0.1 g と、スチレン 0.05 g と、イソボルニルメタクリレート 0.70 g と、パーフロロオクチルアクリレート 0.15 g と、さらに液晶材料 ZL1-4792 (メルク社製: S-811 0.4 重量% 含有) 4 g と、光開始剤 (Irugacure 651) 0.0025 g とを混合したものを使用した。

【0286】さらに同様の電圧印加条件にて同様の強度、パターンによる UV 露光を行い、セルを作製した。

【0287】作製したセルを、構成例 27 と同様に偏光顕微鏡で観察したところ、ホトマスク 15 e のドットパターンと同じ規則性、つまり絵素と同じ規則性を有する液晶ドメインが観察された。さらに作製したセルの前後に、互いに直交する 2 枚の偏光板を張り合わせて高分子壁に囲まれた液晶表示素子を作製した。

【0288】(セルの観察と配向状態の推定方法) 該液晶表示素子を偏光顕微鏡で観察したところ、絵素内にほぼ 1 つの液晶ドメインが存在し、液晶配向の極がセル面と垂直に、かつ、液晶ドメイン内の液晶分子が放射状か同心円状に配向したときに見られるシュリーレン模様が観察された。作製したセルの電気光学特性、偏光顕微鏡の観察結果は、上述した表 14 に示した。また、作製したセルに電圧を印加しながら、偏光顕微鏡で観察したところ、電圧印加に伴って液晶滴部分が暗くなるが、このとき、ディスクリネーションラインは液晶滴の周辺部に形成された。

【0289】表 14 から理解されるように、本構成例のセルは、従来の TN セルで見られるような反転現象は見られず、電圧飽和時の高視角方向 (パネルの法線方向から大きく外れた方向) での透過率の増加も見られない。本測定では、偏光軸を互いに平行にした 2 枚の偏光板をブランク (透過率 100%) として測定した。

【0290】更に、構成例 27 と同様に、このセルを電界を印加しないまま、偏光顕微鏡下で傾けて観察することにより、液晶の配向方向を推定した。図 42 にこの観察結果を示す。この図 42 は図 40 と同様にして得られたものである。

【0291】観察した結果、セルの傾きを保ちつつ、かつ、その面内で、観察領域の中心の回りに回転させたところ、消光模様は回転しなかった。これは構成例 27 のセルと同様に、液晶領域内の配向にはその中心を対称の軸とする軸対称性が有ることを示している。

【0292】しかし、構成例 27 と異なり、図 42 の偏光子、検光子の透過軸方向に囲まれた各領域 A、B、C、D にはセルの傾きに伴う明るさの変化は見られなかった。このことは、このセルにおいては、液晶配向にブレチルトがついていないことを示している。

【0293】また、電圧 (60 Hz、矩形波、3  $V_{pp}$ ) を印加して、同様の観察を行った。その結果を図 43 に示す。図 43 (a) は観察した各領域  $A_1$ 、 $A_2$ 、 $B_1$ 、 $B_2$ 、 $C_1$ 、 $C_2$ 、 $D_1$ 、 $D_2$  の箇所を示し、(b) は 4 つの領域  $A_1$ 、 $B_1$ 、 $C_1$ 、 $D_1$  の明るさを示し、(c) は残り 4 つの領域  $A_2$ 、 $B_2$ 、 $C_2$ 、 $D_2$  の明るさを示す。この観察結果により、電圧印加時の液晶配向のセル厚方向の成分 (傾き) の液晶滴内での分布が推定できる。

【0294】図 43 の偏光子、検光子の透過軸方向に囲まれた各領域  $A_1$ 、 $A_2$ 、 $B_1$ 、 $B_2$ 、 $C_1$ 、 $C_2$ 、 $D_1$ 、 $D_2$  はセル傾きに伴い明るさが異なってきた。この明るさの

分布も上記回転操作に関して変化しなかった。このことは、このセルにおいては、電圧印加時に液晶配向に軸対称な傾きがついていることを示している。また、ディスクリネーションの内側の外側で明るさ分布が左右反転している。このことは、このディスクリネーションは傾きの方向が異なった領域を隔てている（リバースチルト・ディスクリネーション、あるいはヘルフリッヒ・ウォール）ことを示している。以上のような観察を例とする偏光顕微鏡観察を行い、液晶配向の推定を行った。図 4 4 (a)、(b) にその推定結果を示す。

【0295】(配向の推定結果) 図 4 4 (a)、(b) は、図 4 1 (b)、(c) と同様な面での推定図であり、同様の記号を用いている。

【0296】図 4 4 (a) および (b) はそれぞれ、電圧 0 V および  $V_{90}$  での配向である。この配向で、上記観察結果を説明できる。例えば、電圧印加状態で傾けて観察した場合の透過率の低下する領域 (図 4 3 の領域  $D_1$ 、 $B_2$ ) は、TN セルにおける電圧印加時の液晶配向を 6 時方向から観察した場合と同様に考えられる。つまり、 $z = d/2$  の面での傾きは、紙面に向かって手前側が  $z$  軸の正の方向に持ち上がるように配向している。これは、図 4 4 (b) の左半分の領域の壁面とリバースチルトディスクリネーションに囲まれた部分を除く領域、および、右半分の壁面とリバースチルトディスクリネーションに囲まれた領域に当たる。つまり、この部分の配向は、観察結果と一致する。これと、配向の軸対称性から、図 4 4 (b) の中心部と左右の壁面近傍を除く部分は観察結果と一致している。

【0297】また、この状態で電圧を 0 にすると、観察結果から、このセルでは、図 4 2 の領域 B と D は同様の光線透過率を与えるため、 $z = d/2$  の面での傾きは、ほとんど無いと考えられる。このため、図 4 4 (a) の中心部と左右壁面近傍以外の部分が得られる。また、電圧印加時に必ず、図 4 4 (b) の傾きが、実現することから、中心部の配向が推定できる。また、液晶滴形成時の界面での連続性、及び、上記リバースチルトディスクリネーションの発生状況から、左右の壁面付近の配向を推定した。

【0298】このような配向の大きな特徴は、電圧印加時の配向のうち、 $z$  軸方向への立ち上がりの方向が壁面付近と中心部で逆転していることである。この配向の結果、電圧印加時にこの立ち上がり方向の異なる領域の境界が屈折率の空間分布の急峻な変化となり、透過光の散乱、或いは、脱偏光といった作用を引き起こし、入射光と異なる偏光の成分が生じ、輝線として観察される。

【0299】〔構成例 29〕本実施例 7 の更に他の構成例を説明する。

【0300】構成例 27 と同様なセル、材料を使用し、同様な電圧を印加して、セル温度を  $95^{\circ}\text{C}$  (ZLI-4

792 のアイソトロピック温度:  $91^{\circ}\text{C}$ ) にして構成例 27 と同様に紫外線露光を行った。

【0301】作製したセルの配向状態は、構成例 27 と同様の配向状態となっているが、液晶と高分子材料の相分離が徐々に進行するために、高分子中に含まれている液晶の存在が低下している。更に、相分離が明確に行われているために、図 4 5 に示すように角張った絵素を用いた場合、完全な同心円から少し変形した角が丸まった四角形の配向形状になっている。

【0302】このように 4 方向に異方性を有するセルに、偏光板の偏光軸を上下、左右方向、または、上下方向から左右に互いに  $45^{\circ}$  方向に配置することにより中間調の視角特性を改善することができる。

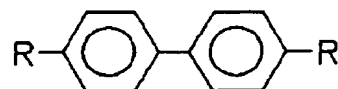
【0303】本実施例 7 にあっては、1 絵素内の液晶分子が絵素の中心部の周りに放射状に完璧に制御された配向状態を有する液晶表示素子であり、液晶分子が全方位的に配向するために、従来の液晶表示素子で問題となっていた観察可能方向の狭さや、逆の表示となる反転減少が大幅に改善され、全く反転の見られない広い観察可能方向を実現するものである。つまり、広視野角化技術である。

【0304】特に、絵素内に高分子の混入が抑えられ、かつ、絵素内の液晶ドメインの個数が少なく、かつ、ディスクリネーションラインの形成が完全に抑えられる軸対称状に液晶分子が配向した素子においては、視野特性が改善されると同時に、電圧 OFF 時の光線透過率も改善され、かつ電圧 ON 時の黒レベルも向上し、ハイコントラスト化する。

【0305】〔構成例 30〕構成例 27 と同様のセル、ホトマスクを使用し、以下の混合物の注入を行った。使用した混合物は、R-684 (日本化薬社製) 0.1 g と、p-フロロスチレン 0.05 g と、イソボルニルメタクリレート 0.6 g と、パーフロロオクチルアクリレート 0.15 g と、下記化 5 で示す 2 官能性の重合性液晶材料 0.1 g と、液晶材料 ZLI-4792 (メルク社製: S-811 により該セル内で  $90^{\circ}$  ツイストになるようにツイスト角を調整した液晶材料) 4 g と、光重合開始剤 (Irgacure 651) 0.0025 g とを混合して作製した。

【0306】

【化 5】



【0307】注入されたセルに構成例 27 と同様にホトマスクをかぶせ、電圧を印加しながら紫外線照射を行い、光硬化性樹脂を硬化させた。作製したセルの前後に



互いに直交する2枚の偏光板を貼り合わせて高分子壁に囲まれた液晶表示素子を作製した。

【0308】作製したセルを偏光顕微鏡で観察したところ、構成例27と同様の相分離状態、かつ、液晶の配向状態であった。電圧を印加して観察したところディスクリネーションラインは観察されなかった。さらに、クサビセルを使用し、単色光で上記材料からS-811だけを抜いて作製した液晶セルの見かけ上の $\Delta n$ を測定したところ液晶材料の固有の $\Delta n$ と殆ど変化が見られなかった。また、該セルを傾けて観察したところ屈折率の変化が大きいためであると思われる着色の変化が単官能重合性液晶材料を使用した場合に比べて見られにくかった。これらのことより、該セルのブレチルトは小さいことが予想される。

【0309】〔実施例8〕本実施例8の特徴はホトマスクの構造にあり、該ホトマスクの遮光部分の単位は、絵素電極の大きさに比べて小さく、絵素に対して数個の遮光領域が入る大きさにする場合である。

【0310】このようなホトマスクを用い、電圧を印加しながら液晶と高分子の相分離を起こさせる電圧印加法と併用することにより絵素中に複数個の液晶領域を有する液晶表示素子を作製することが可能となる。さらに、該マスクは、遮光領域をセルの表示領域全域に等間隔に作製することにより、絵素形状に一致させる必要がなくなり、精密な貼り合わせ工程が不必要になる。また、さらに、光重合性液晶化合物の混合組成への添加を行うことにより電圧印加時にディスクリネーションを発生させることなくコントラストの優れた広視野角表示モードを提供することが可能となる。

【0311】（絵素に対する遮光領域の個数）1絵素内に対応するホトマスクの遮光領域としては、数が多くなり過ぎると高分子壁が絵素領域内に多く入り込み暗い表示となり、16個以下が好ましい。

【0312】（各遮光領域の大きさ）軸対称（液晶分子が放射状、または同心円状に配向）でモノドメインである構造で液晶領域が大きい場合、配向の軸が中央部からずれると、図46に示すようにある方向（セルに対して傾けた場合）から見たとき、死角方向となる領域が多くなり絵素全体が黒い状態になり、黒色の表示むら（図中のハッチングで示す部分）が発生する。この現象を本発明の絵素領域を複数個の液晶領域で構成することにより、軸ずれが絵素内で平均化されるため防ぐことができる。

【0313】この絵素内での軸ずれの平均化を効果的に行うためには、遮光領域の大きさを100～10 $\mu$ mにすることが好ましい。100 $\mu$ m以上では、人間で感知することが可能であり上記効果が十分に得られない。また、10 $\mu$ m以下では、高分子部分が多くなり、透過率が低下する。

【0314】以下に本実施例8を具体的に説明する。

【0315】2枚の硝子基板（1.1mm厚）上にITO（50nm）を、6.0 $\mu$ mのスペーサーによりセル厚を保たせ、セルを作製した。

【0316】該セル中に混合物を透明状態で注入した。混合物としては、R-684（日本化薬社製）0.1gと、スチレン0.1gと、イソボルニルメタクリレート0.4gと、パーフロロオクチルアクリレート0.2gと、前記化合物Aを0.3gと、さらに液晶材料ZLI-4792（メルク社製：S-811を添加しカイラルピッチを該セル内で90°になるように調整）4gと、光開始剤（Irgacure 651）0.0025gとを混合したものを使用した。

【0317】作製されたセルの注入口をセル内で硬化がおこらないように遮光して紫外線硬化樹脂で硬化、封止した。

【0318】その後、図47で示すホトマスク15fを該セルにかぶせた。さらに、電極間に実効値±5Vの方形波の電圧を印加しながら、ホトマスク15fの側から平行光線を得られる高圧水銀ランプ下10mW/cm<sup>2</sup>のところで、1秒照射、30秒照射無しのサイクルを20サイクル行い、その後10分間紫外線を照射して樹脂を硬化させた。作製したセルを、偏光顕微鏡で観察したところ、ホトマスク15fのドットパターンと同じ規則性、つまり1絵素内に平均9個の液晶領域17が形成された構造を有する液晶ドメインが観察された。さらに、液晶領域17内には、図48に示すように、ほぼ1個のドメインが存在しており、かつ、液晶領域17の中心部を中心に軸対称的に配向した液晶領域が形成されていた。

【0319】作製したセルの前後に、互いに直交する2枚の偏光板を張り合わせて高分子壁に囲まれた液晶表示素子を作製した。本発明のセルは、TNセルで見られるような反転現象は見られず、電圧飽和時の高視角方向での透過率の増加も見られない。さらに、電圧印加時にディスクリネーションの発生はほとんど見られなかった。

【0320】以上のように、本実施例8による場合には、絵素の大きさに比較して、遮光領域が小さいので、精密な位置合わせを必要としないので、工程、製造装置が簡略化する。

【0321】上記実施例では種々の形状をしたホトマスクを使用しているが、本発明はこれらに限らず、他の形状をしたホトマスクを使用することができる。なお、一例としてホトマスクと形成される液晶領域との関係を説明する。図49(a)に示す六角形をした遮光部19を有するホトマスク15gを使用した場合には、図49(b)に示す大きさの液晶領域17が形成される。図中の一点鎖線がホトマスク15gの遮光部19の輪郭を示す。また、図50は、四辺形の1角部分を切欠いた形状のホトマスク（実線で示す）を使用した場合におけるホトマスクと液晶領域17との大きさの関係を示す。

## 【0322】

【発明の効果】本発明の液晶表示素子及びその製造方法を用いることにより、下記の効果を奏することができる。本発明に於て、表示媒体層に於ける複数の液晶領域に充填されている液晶を、液晶分子が、該基板の表面と平行な仮想平面内で放射状または同心円状に配向した構成を有するようにできる。また、該複数の液晶領域に、少なくとも一つの液晶のドメインが配置された構成を有するようにできる。従って、本発明の液晶表示素子を外部から見る角度と方向とを変化させた場合、前記液晶分子の放射状または同心円状の配向により、表示コントラストの視角依存性を解消することができる。また、液晶分子の放射状の配向により、液晶に於けるディスクリネーションラインが解消され、表示品位が格段に向上される。更に、電圧オフ時の光線透過率も向上され、明るい画像を表示することができ、表示品位も改善される。

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】本実施例 1 にかかる液晶表示素子の断面図である。

【図 2】図 1 の液晶表示素子の製造に使用するホトマスクを示す平面図である。

【図 3】液晶表示素子の一絵素を偏光顕微鏡で見た平面図である。

【図 4】液晶表示素子の一絵素に於ける液晶分子の配向状態を示す平面図である。

【図 5】本発明の変形例の液晶表示素子の一絵素に於ける液晶分子全体の配向状態を示す平面図である。

【図 6】本発明の一実施例に於ける液晶分子の配向状態を示す平面図である。

【図 7】本発明の一実施例に於ける液晶分子の他の配向状態を示す平面図である。

【図 8】液晶表示素子の一絵素の平面図である。

【図 9】本発明の液晶表示素子の視角特性を示すグラフである。

【図 10】従来例の液晶表示素子（TNセル）の視角特性を示すグラフである。

【図 11】本実施例 2 の液晶表示素子を構成するカラーフィルタを有する対向基板を示す平面図である。

【図 12】本実施例 2 の液晶表示素子を構成するブラックマスクを有する TFT 基板を示す平面図である。

【図 13】本実施例 2 の液晶表示素子の光線透過率と特性  $\Delta n \cdot d$  との関係を示すグラフである。

【図 14】本実施例 2 の液晶表示素子の 3 波長の光に対する光線透過率の特性  $d \cdot \Delta n$  への依存性を示すグラフである。

【図 15】液晶表示素子の光線透過率のツイスト角への依存性を示すグラフである。

【図 16】本実施例 2 で使用したホトマスクを示す平面図である。

【図 17】本実施例 2 に於て作製された液晶表示素子の

絵素領域の平面図である。

【図 18】本実施例 2 の比較例に於て使用したホトマスクを示す平面図である。

【図 19】本実施例 2 の比較例で作製された液晶表示素子の絵素領域の平面図である。

【図 20】本実施例 3 の構成例 10 で使用するホトマスクを示す平面図である。

【図 21】本実施例 4 の液晶表示素子の光線透過率の特性  $\Delta n \cdot d$  への依存性を示すグラフである。

【図 22】本実施例 4 の液晶表示素子の光線透過率の特性  $\Delta n \cdot d$  への依存性を示すグラフである。

【図 23】本実施例 4 の液晶表示素子の光線透過率のツイスト角への依存性を示すグラフである。

【図 24】本実施例 5 で使用したカラーフィルタ付き対向基板の概略図である。

【図 25】本実施例 5 で使用したブラックマスク付き基板の概略図である。

【図 26】本実施例 5 で用いた紫外線カットフィルタの分光透過特性を示す図である。

【図 27】(a) は電圧保持率を測定する測定装置を示すブロック図、(b) (c) (d) は信号を示す図である。

【図 28】構成例 24 で用いたプラスチック基板の光学特性を示す図である。

【図 29】(a) は本実施例 6 の液晶表示素子の絵素部分を示す図、(b) はその絵素部分の構造を説明する図である。

【図 30】本実施例 6 の液晶表示素子における液晶領域の各部での配向状態を示す概念図である。

【図 31】本実施例 6 の液晶表示素子における液晶領域の各部での配向状態を示す概念図である。

【図 32】(a) (b) は共に、本実施例 6 の液晶表示素子における液晶領域の偏光顕微鏡による観察図である。

【図 33】(a) (b) (c) は、本発明方法の光重合過程における外場の効果の説明図である。

【図 34】構成例 25 で使用するホトマスクを示す平面図である。

【図 35】構成例 25 で製造された液晶表示素子のシェーレン模様を示す図である。

【図 36】構成例 25 で製造された液晶表示素子の電気光学特性を示す図である。

【図 37】ディスクリネーションラインの抑制原理の説明図である。

【図 38】ディスクリネーションラインの発生状況を示す図である。

【図 39】構成例 27 で使用するホトマスクを示す平面図である。

【図 40】構成例 27 で得られた液晶表示素子の観察結果を示す図である。

【図41】構成例27で得られた液晶表示素子の液晶配向の推定に用いる図である。

【図42】構成例28で得られた液晶表示素子の観察結果を示す図である。

【図43】構成例28で得られた液晶表示素子の観察結果を示す図である。

【図44】構成例28で得られた液晶表示素子の液晶配向の推定に用いる図である。

【図45】構成例29で得られた液晶表示素子の絵素部分を示す平面図である。

【図46】本実施例8で各遮光領域の大きさの説明に使用する図である。

【図47】本実施例8で使用するホトマスクを示す平面図である。

【図48】本実施例8で得られた液晶表示素子の絵素部分を示す平面図である。

【図49】本発明で使用可能なホトマスク例と、得られる液晶領域とを示す図である。

【図50】本発明で使用可能なホトマスク例と、得られる液晶領域とを示す図である。

【図51】従来例の液晶表示素子に於ける液晶分子の挙動を説明する断面図である。

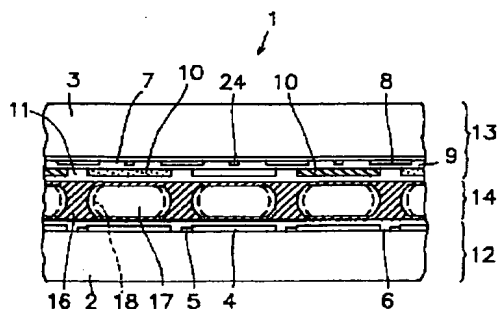
【図52】本発明の液晶表示素子に於ける液晶分子の挙動を説明する断面図である。

【符号の説明】

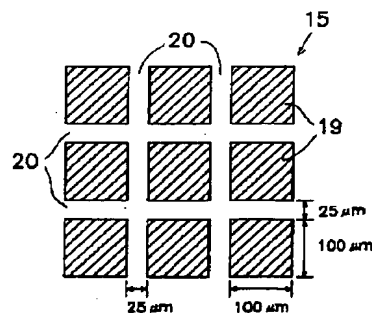
- 1 液晶表示素子
- 2 ガラス基板
- 3 ガラス基板
- 4 絵素電極
- 5 スイッチ素子
- 6 有機薄膜

- 7 対向基板
- 8 ブラックマスク
- 9 平滑膜
- 10 カラーフィルタ
- 11 有機薄膜
- 12 TFT基板
- 13 対向基板
- 14 表示媒体層
- 15 ホトマスク
- 15a ホトマスク
- 15b ホトマスク
- 15c ホトマスク
- 15d ホトマスク
- 15e ホトマスク
- 15f ホトマスク
- 15g ホトマスク
- 16 樹脂壁
- 17 液晶領域
- 18 ディスクリネーションライン
- 20 19 遮光部
- 20 透光部
- 21 消光模様
- 22 絵素領域
- 22a 絵素領域
- 23 中央ディスクリネーション点
- 24 ブラックマスク
- 25 ドメイン
- 28 紫外線透光部
- 29 透明部
- 30 40 高分子島
- 41 液晶滴

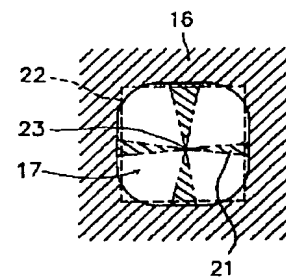
【図1】



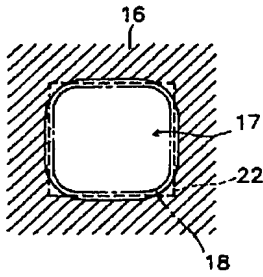
【図2】



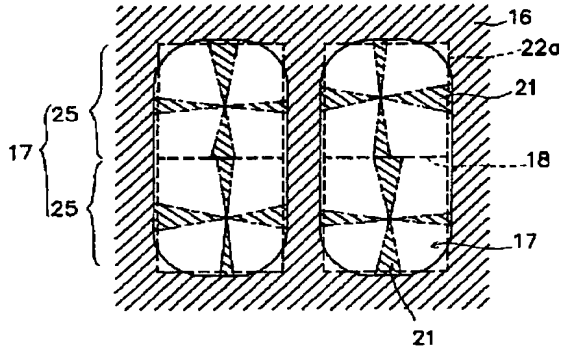
【図3】



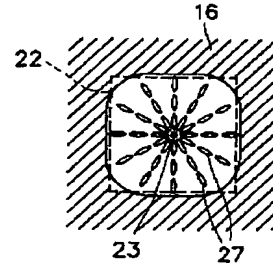
【図4】



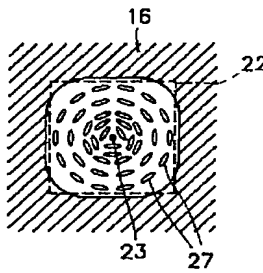
【図5】



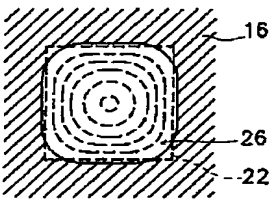
【図6】



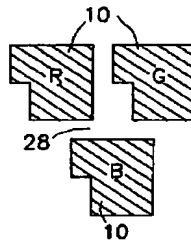
【図7】



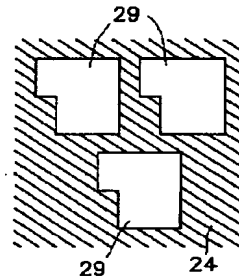
【図8】



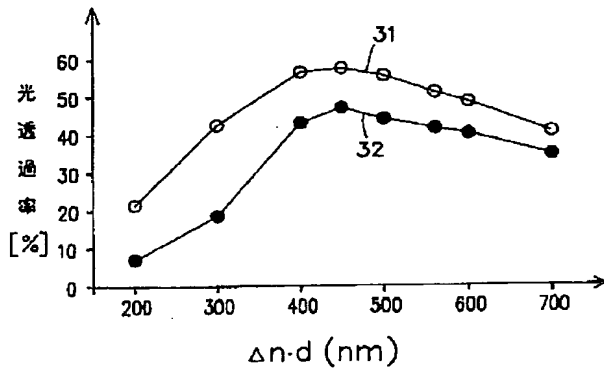
【図11】



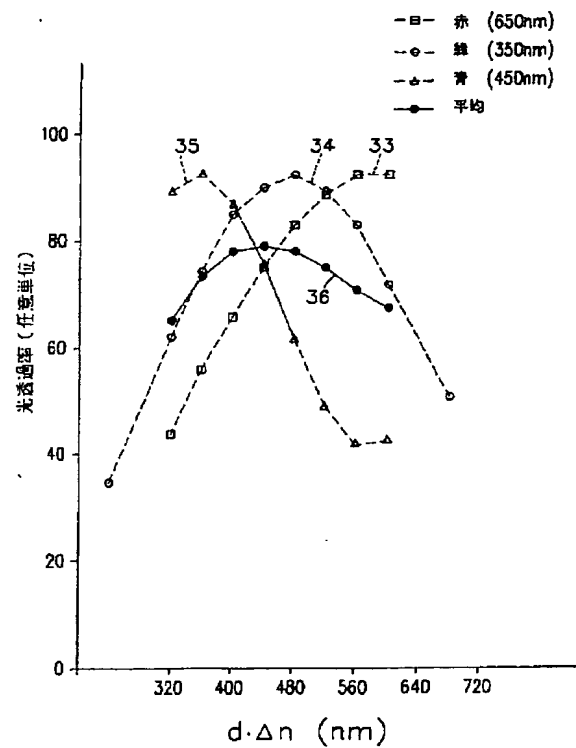
【図12】



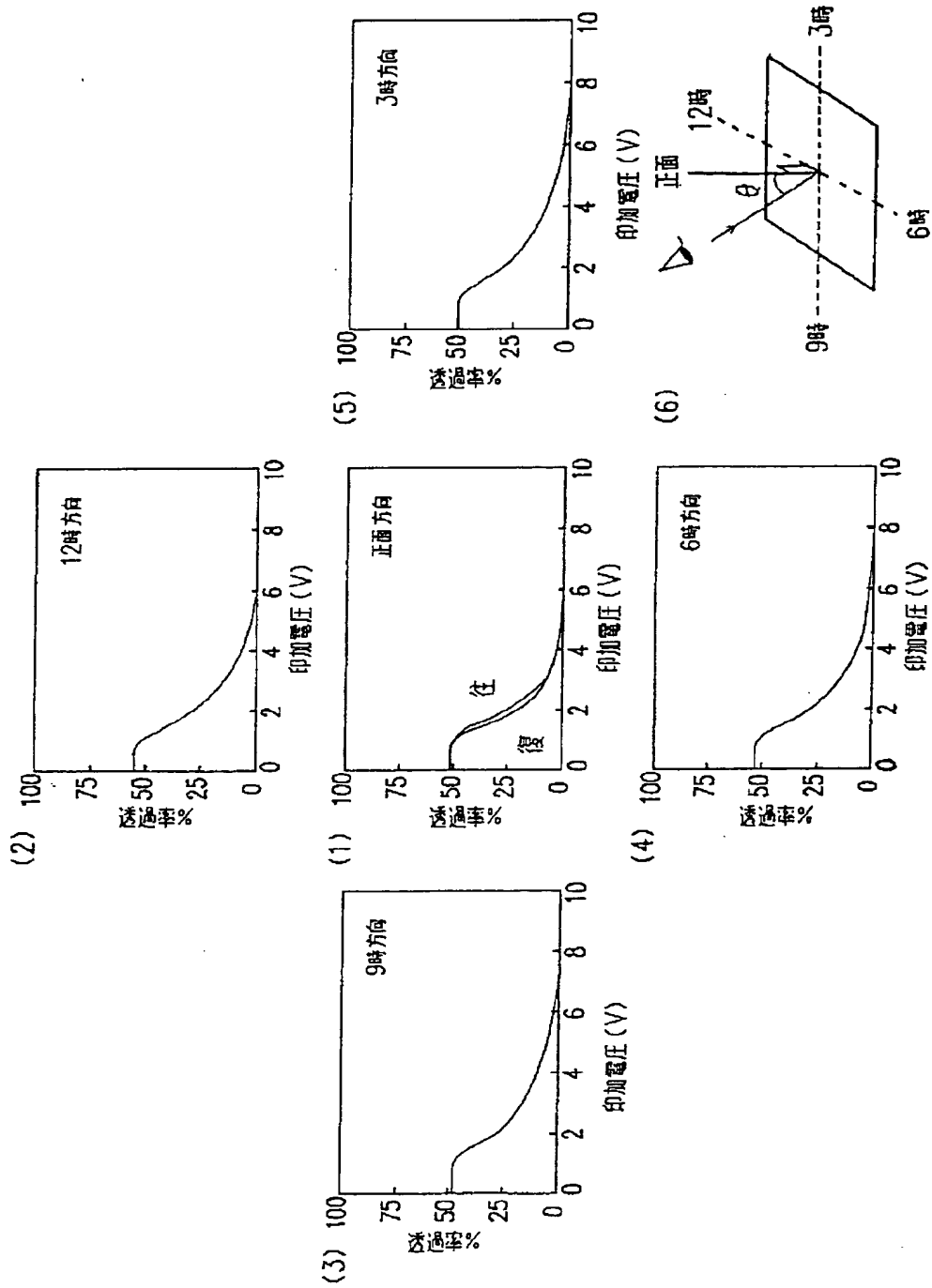
【図13】



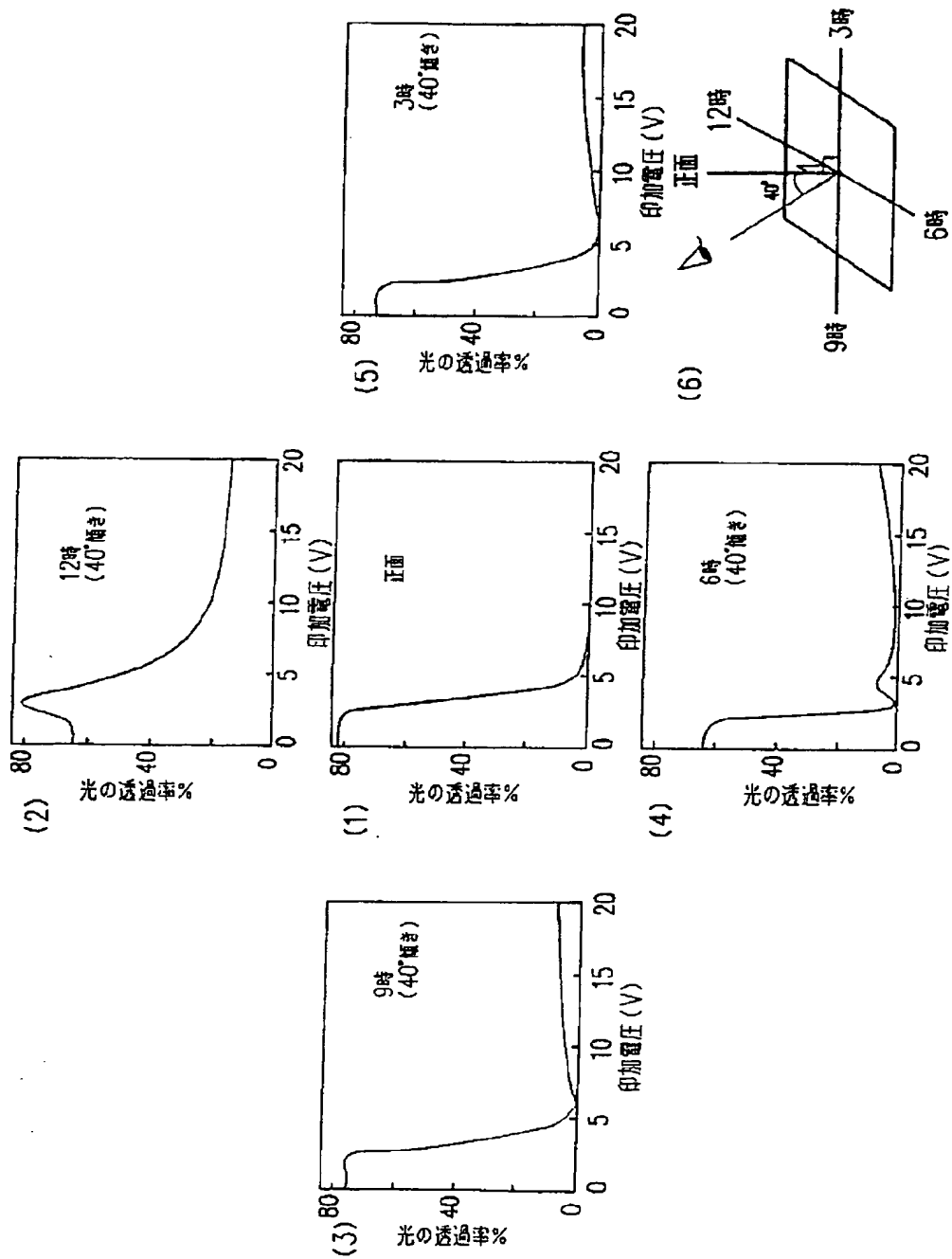
【図14】



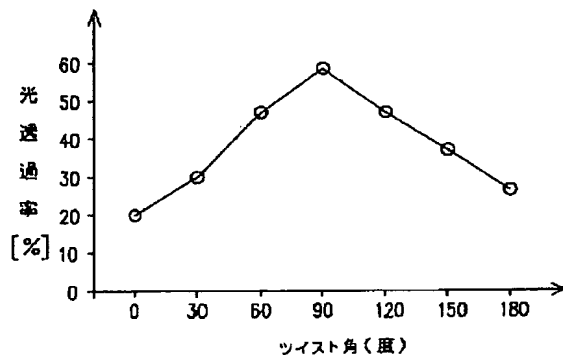
【図9】



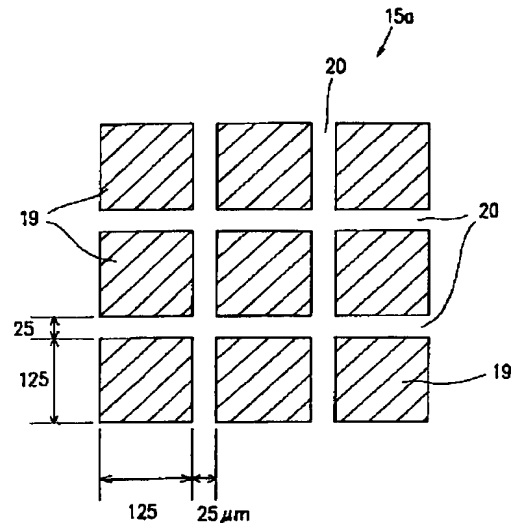
【図10】



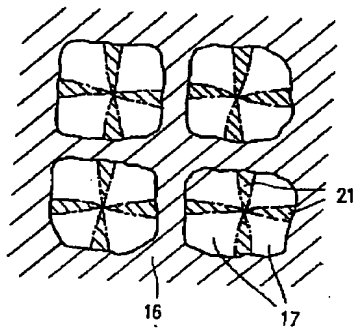
【図15】



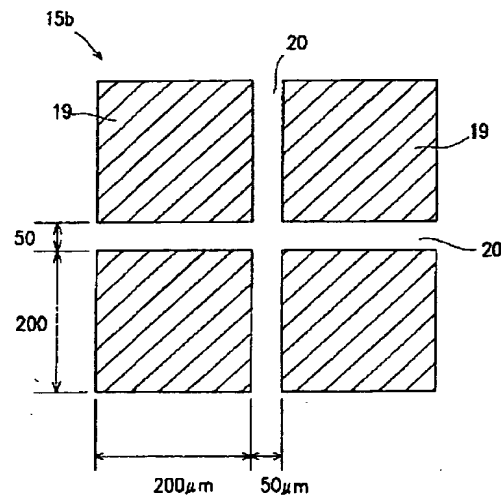
【図16】



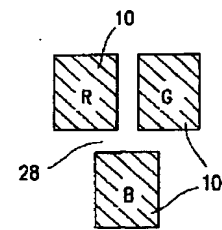
【図17】



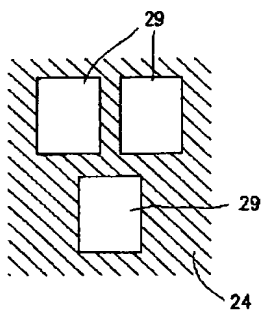
【図18】



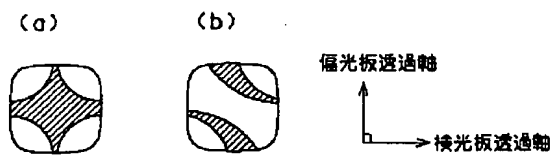
【図24】



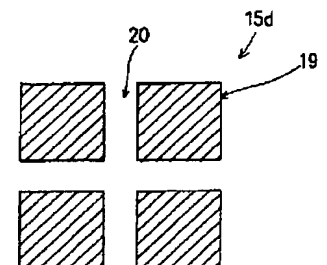
【図25】



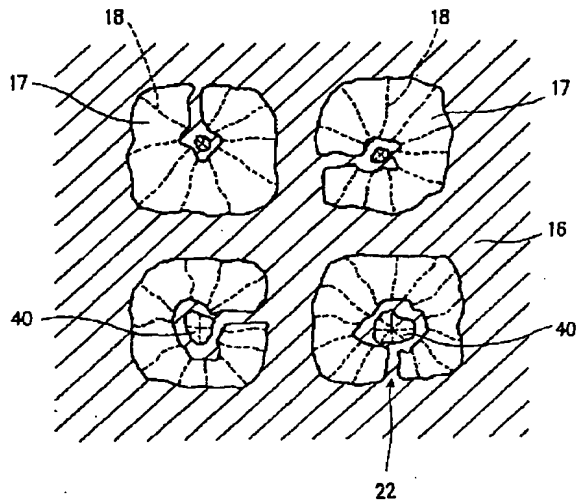
【図32】



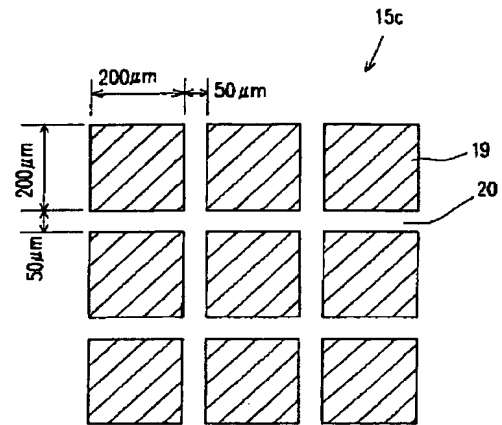
【図34】



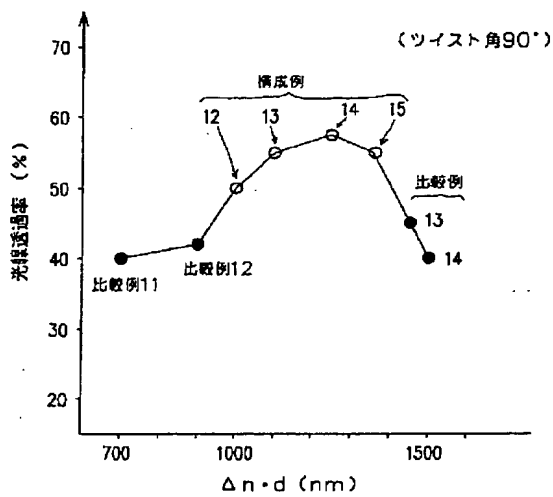
【図19】



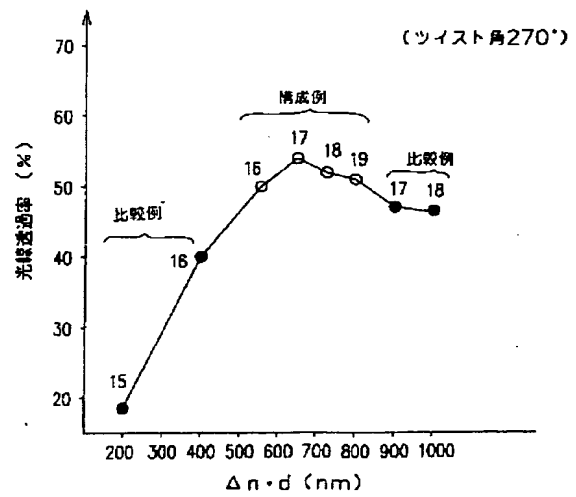
【図20】



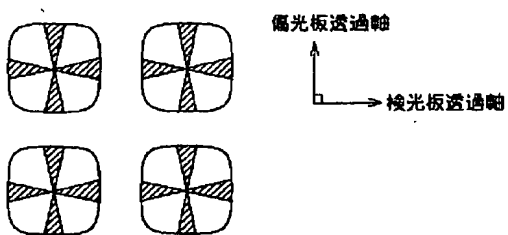
【図21】



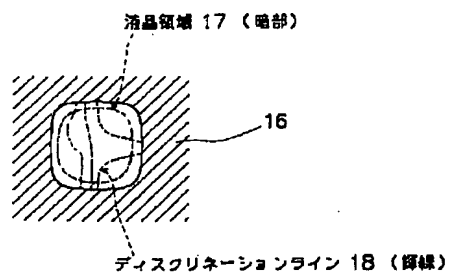
【図22】



【図35】

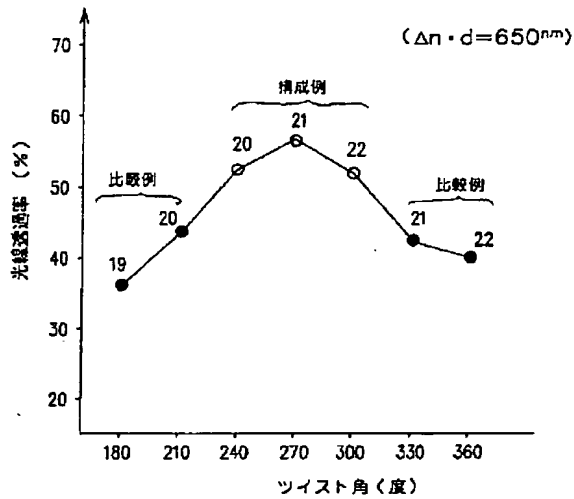


【図37】



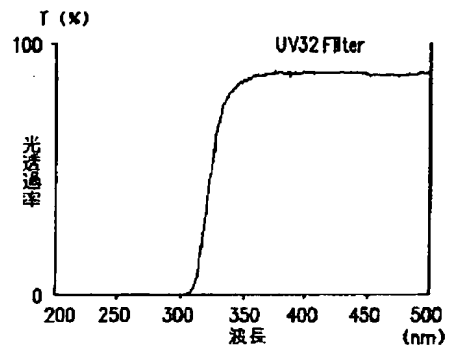


【図23】

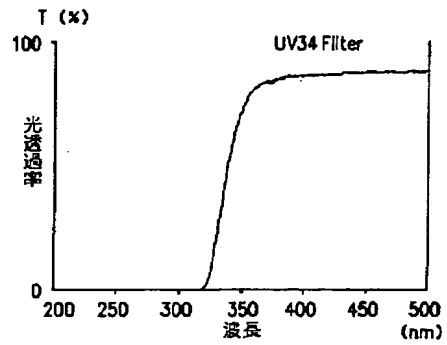


【図26】

(a) UV-32の場合

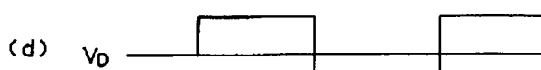
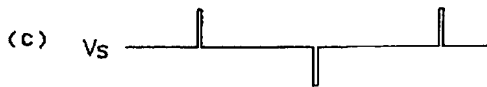
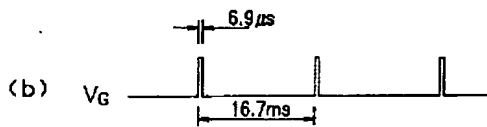
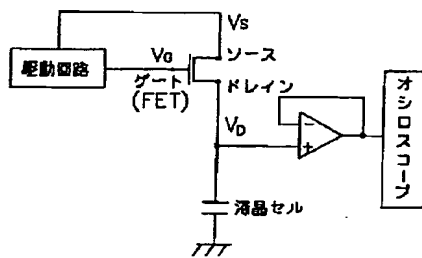


(b) UV-34の場合



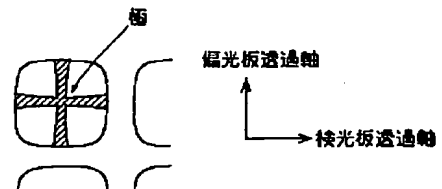
【図27】

(a)

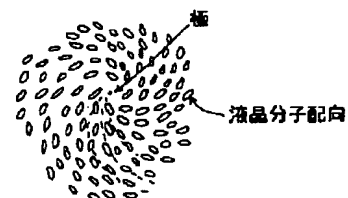


【図29】

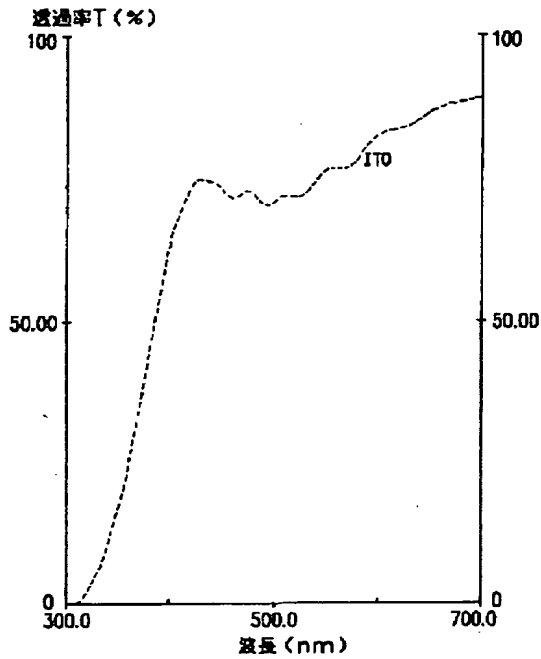
(a)



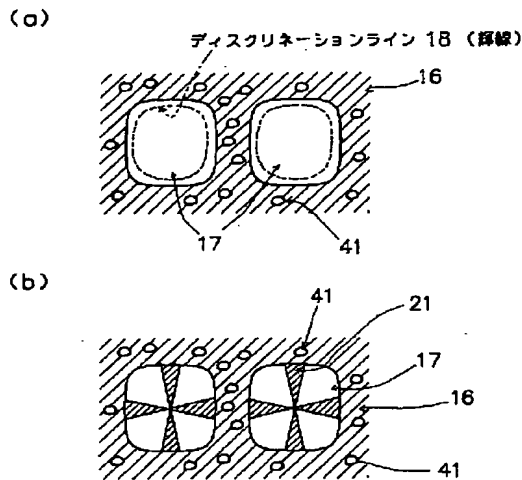
(b)



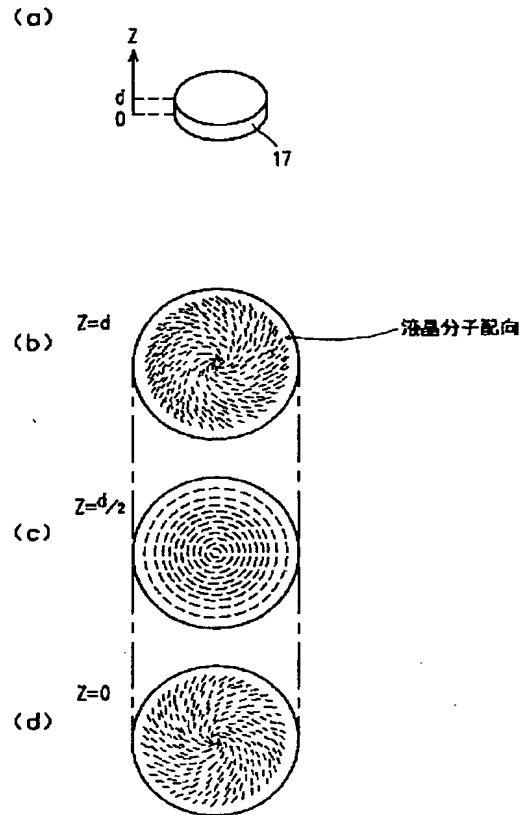
【図28】



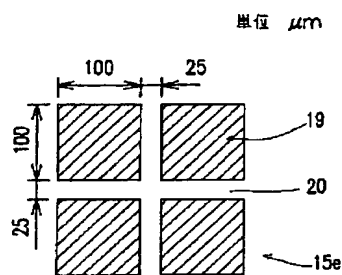
【図38】



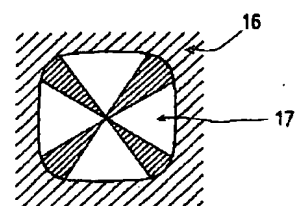
【図30】



【図39】

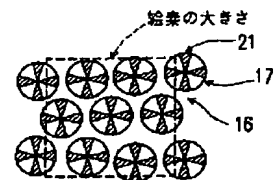
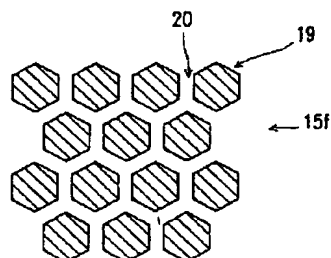


【図45】

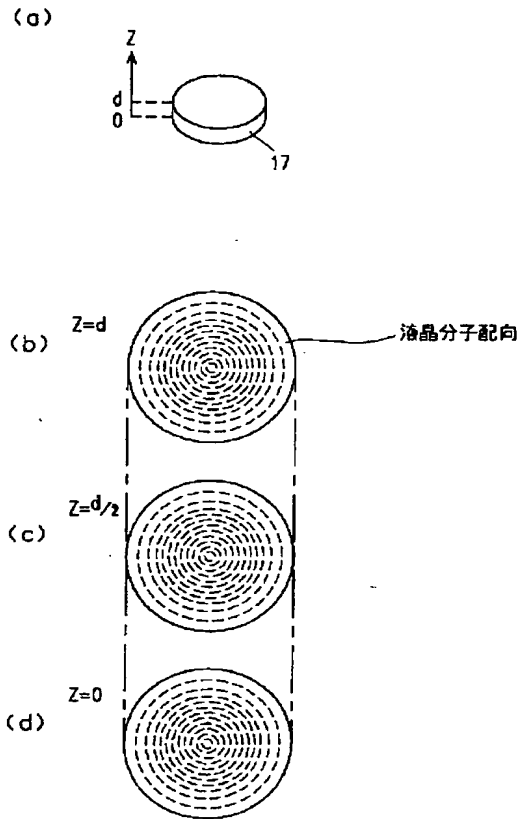


【図48】

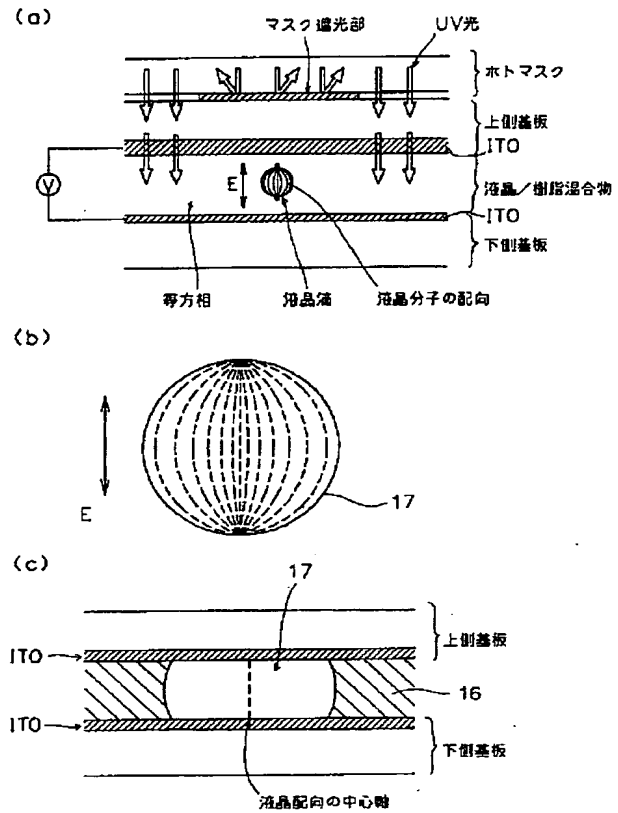
【図47】



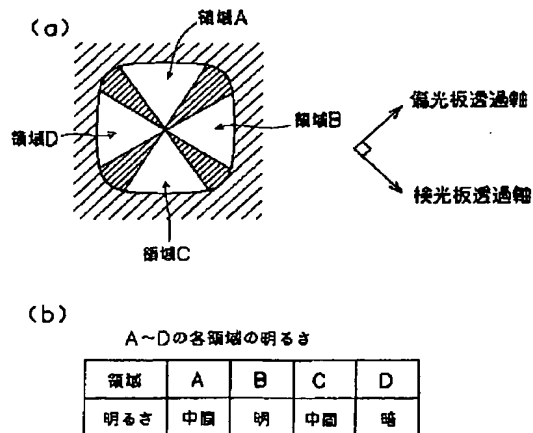
【図31】



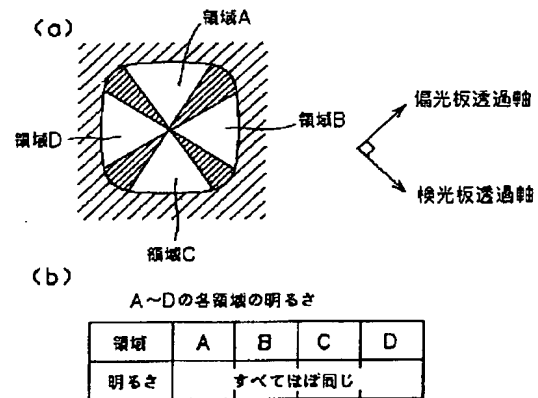
【図33】



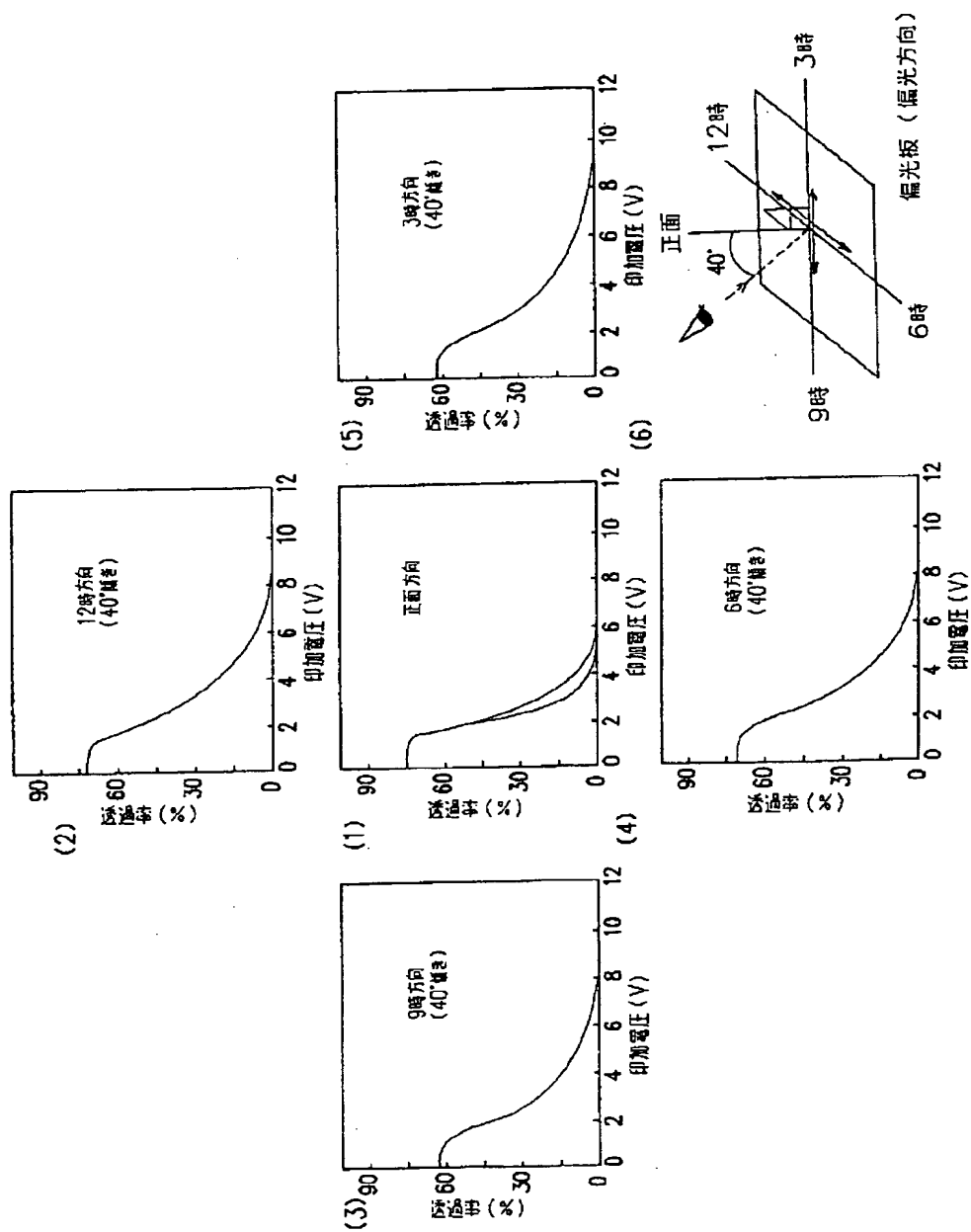
【図40】



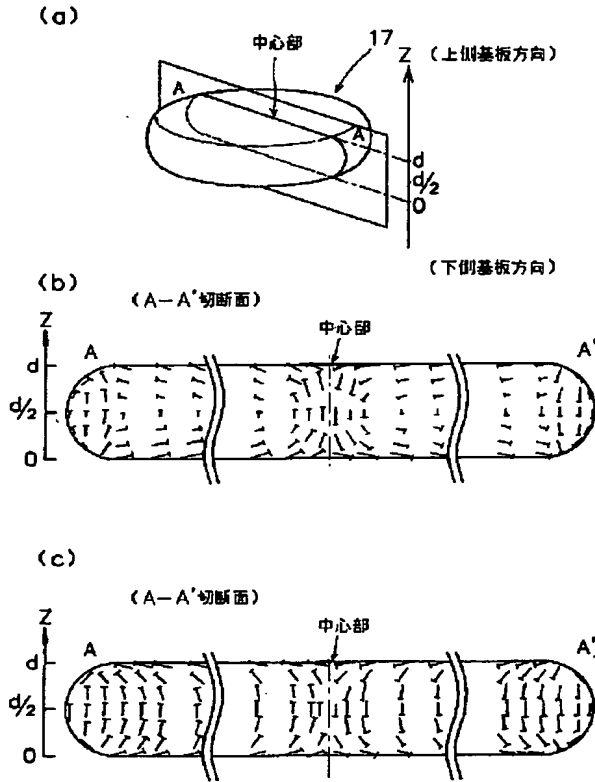
【図42】



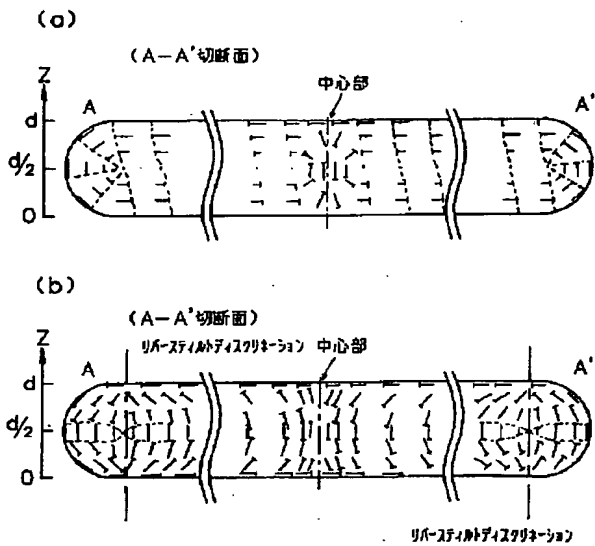
【図36】



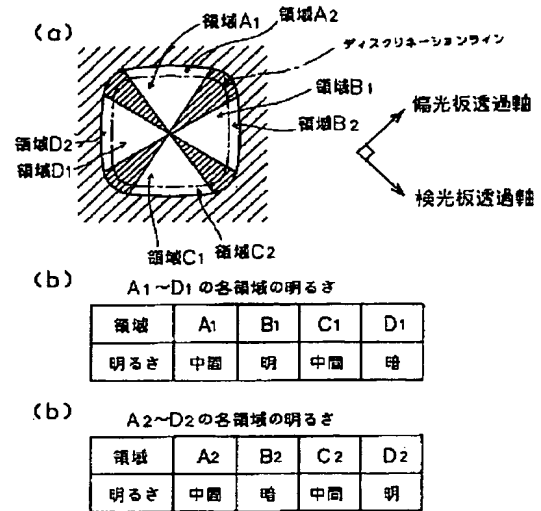
【図 4 1】



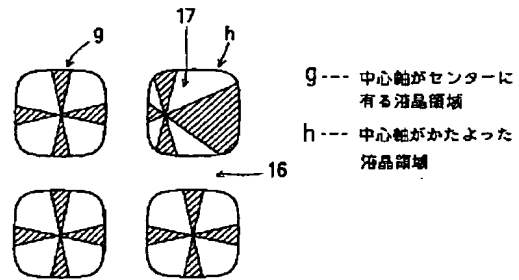
【図 4 4】



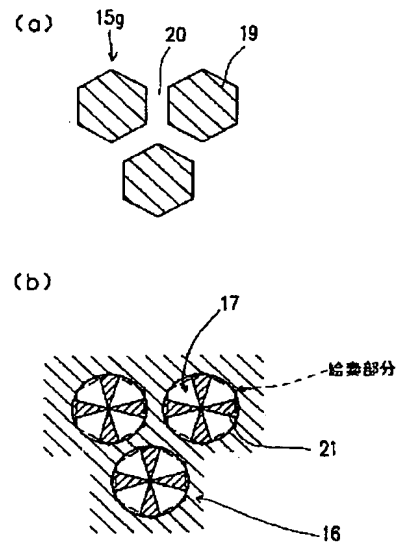
【図 4 3】



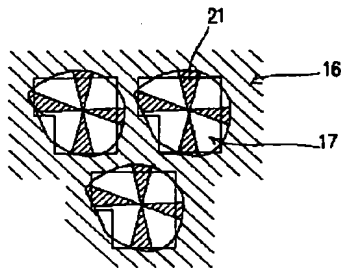
【図 4 6】



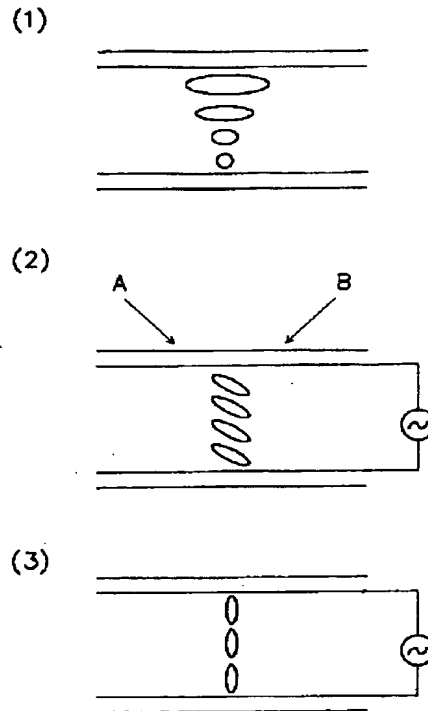
【図 4 9】



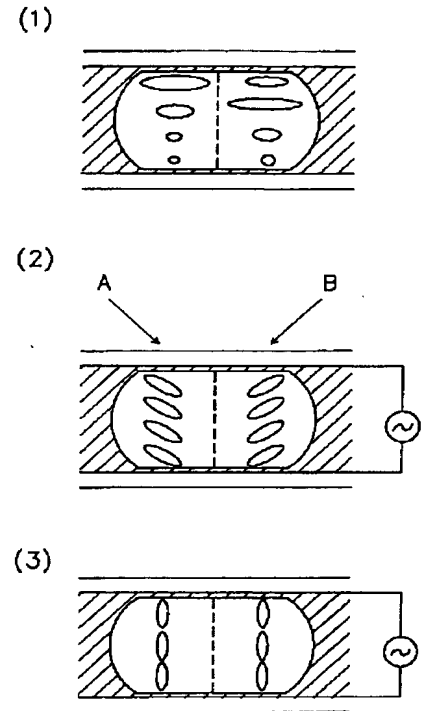
【図50】



【図51】



【図52】



フロントページの続き

(72)発明者 神崎 修一  
大阪府大阪市阿倍野区长池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内  
(72)発明者 岡本 正之  
大阪府大阪市阿倍野区长池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内

(72)発明者 山原 基裕  
大阪府大阪市阿倍野区长池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内  
(72)発明者 近藤 正彦  
大阪府大阪市阿倍野区长池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内  
(72)発明者 堀江 亘  
大阪府大阪市阿倍野区长池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内